

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

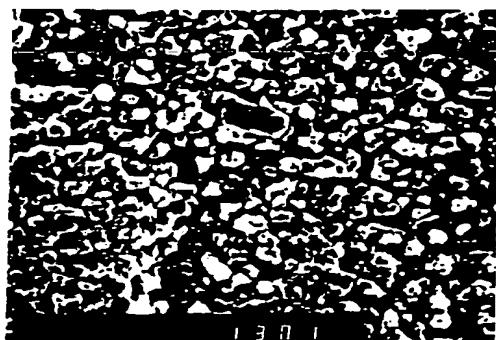


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 C23C 22/06, 22/58, C25D 9/08 C25D 11/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/09152
		(43) 国際公開日 1991年6月27日 (27. 06. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01615	(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式會社 (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1990年12月11日 (11. 12. 90)	(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 金丸辰也(KANAMARU, Tatsuya)[JP/JP] 森田順一(MORITA, Junichi)[JP/JP] 新井勝利(ARAI, Katsutoshi)[JP/JP] 鈴木寅一(SUZUKI, Shinichi)[JP/JP] 〒476 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式會社 名古屋製鐵所内 Aichi, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平1/320450 1989年12月12日 (12. 12. 89) JP 特願平1/328781 1989年12月19日 (19. 12. 89) JP 特願平1/328782 1989年12月19日 (19. 12. 89) JP 特願平1/328783 1989年12月19日 (19. 12. 89) JP 特願平1/328784 1989年12月19日 (19. 12. 89) JP 特願平2/48207 1990年2月28日 (28. 02. 90) JP 特願平2/48208 1990年2月28日 (28. 02. 90) JP 特願平2/48209 1990年2月28日 (28. 02. 90) JP 特願平2/88693 1990年4月3日 (03. 04. 90) JP 特願平2/88695 1990年4月3日 (03. 04. 90) JP 特願平2/88696 1989年4月3日 (03. 04. 90) JP 特願平2/202850 1990年7月31日 (31. 07. 90) JP 特願平2/204067 1990年8月1日 (01. 08. 90) JP 特願平2/204068 1990年8月1日 (01. 08. 90) JP 特願平2/215406 1990年8月14日 (14. 08. 90) JP 特願平2/305581 1990年11月10日 (10. 11. 90) JP 特願平2/305582 1990年11月10日 (10. 11. 90) JP 特願平2/305583 1990年11月10日 (10. 11. 90) JP		
		(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)
(81) 指定国 AT(欧州特許), AU, BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.		
添付公開書類		国際調査報告書

(54) Title : GALVANIZED STEEL PLATE HAVING EXCELLENT CAPABILITY OF PRESS WORKING, CHEMICAL CONVERSION AND THE LIKE, AND PRODUCTION OF SAID PLATE

(54) 発明の名称 プレス成形性、化成処理性等に優れた亜鉛めつき鋼板及び同鋼板の製造方法。



(57) Abstract

A galvanized steel plate having an inorganic coating layer containing at least one inorganic oxide in an amount of 1 to 500 mg/m² (in terms of said inorganic element) and, if desired, at least one of oxoacid and inorganic oxide colloids in an amount of 1 to 500 mg/m² formed on the surface of zinc plating, and further having, if desired, a zinc oxide coating layer formed between the inorganic coating layer and the surface of zinc plating for improving the weldability.

(57) 要約

亜鉛系めっき表面の上に形成させた無機酸化物の少なくとも1種を同無機元素量1/2換算して1~500mg/m²、所望により含量してもよい酸素酸又は無機酸化物コロイドの少なくとも1種を1~500mg/m²含有する無機系被覆層と更に溶接性向上用として所望によりその無機系覆膜層とその亜鉛系めっき表面との間に形成させたZn酸化物の皮膜とを形成させた亜鉛系めっき鋼板及び同鋼板の製造方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	ML マリ
AU オーストラリア	FI フィンランド	MN モンゴル
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GI ギニア	NL オランダ
BG ブルガリア	GB イギリス	NO ノルウェー
BJ ベナン	GR ギリシャ	PL ポーランド
BR ブラジル	HU ハンガリー	RO ルーマニア
CA カナダ	IT イタリー	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	JP 日本	SE スウェーデン
CG コンゴー	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SN セネガル
CH スイス	KR 大韓民国	SU ソビエト連邦
CI コート・ジボアール	LI リヒテンシュタイン	TD ナイーダード
CM カメルーン	LK スリランカ	TG トーゴ
CS チェコスロバキア	LU ルクセンブルグ	US 米国
DE ドイツ	MC モナコ	MG マダガスカル
DK デンマーク		

明細書

プレス成形性、化成処理性等に優れた亜鉛系めっき鋼板
及び同鋼板の製造方法

5

<技術分野>

本発明は、溶接性、プレス性、化成処理性等に優れた亜鉛系めっき鋼板及び同鋼板の製造方法に関するものである。

10

<背景技術>

15

亜鉛系めっき鋼板の溶接性を向上させる方法としては、例えば特開昭55-110783号公報に示される如く、めっき鋼板表面に Al_2O_3 等の酸化物皮膜を生成せしめ、該酸化物の高融点、高電気抵抗を利用し、溶接性を向上させるとともに電極チップとめっき金属との接触を妨げ、チップの溶損を防止して寿命延長を図ることが提案されている。

20

また、特開昭59-104463号公報に示される如く、めっき鋼板の表面に加熱処理により、 ZnO/Zn 比を0.1～0.70にした酸化膜を生成させ、同様に溶接性を向上させることが提案されている。

しかしながら、このような方法においても、未だ工業的規模では満足すべき結果が得られ難く、めっき鋼板における溶接性の向上が強く要望されている。

25

亜鉛系めっき鋼板のプレス成形性を向上させる方法と

して、例えば特開昭62-185883号公報記載の如く、めっき鋼板表面に電解クロメート処理を施し、 Cr_2O_3 の酸化物皮膜を生成せしめる方法や、特開昭62-192597号公報記載の如く、鉄亜鉛合金めっきを施す方法等の亜鉛系めっき鋼板上に硬い皮膜を形成し、プレス時のめっきとダイスのかじりを防止してプレスの潤滑性の向上をはかることが開示されている。

また、特開平1-136952号公報記載の如く、めっき鋼板の表面に有機潤滑皮膜や潤滑油等の有機物を塗布または被覆し、プレス成形性を向上させることが開示されている。

しかしながら、このような製品は自動車ユーザーの使用において、以下のような不十分な点がある。

自動車ユーザーでの使用工程の概略は、鋼板を油で洗浄する工程、プレス工程、脱脂工程、化成処理工程、塗装工程からなっているので、電解クロメート処理鋼板の場合は、化成処理工程で化成処理皮膜が形成されず、また潤滑油や潤滑皮膜などを塗布した鋼板の場合は、洗浄工程で油が落ちるので十分な潤滑性能を発揮しない。さらには、化成処理前の脱脂工程に負荷がかかりコストが高くなる。一方、亜鉛系めっき鋼板に鉄-亜鉛合金フラッシュめっきを施したもののは電解クロメート処理に比較して鋼板のコストが高くなる等の問題点がある。

<発明の開示>

本発明者らは、めっき層の表面に特定量の無機化合物

の酸化物等よりなる無機系被覆層を形成させることにより、プレス成形時にめっき層表面に上記被覆層が密着し、めっき層の変形に応じて該被覆層も変形するという凝着防止機能が生じること及び、また所望により該被覆層中に特定の酸素酸などから構成される皮膜を設けることにより金型とめっき層の間のコロガリ潤滑機能が付与され、
5 プレス成形性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板が得られること、

更に良好な溶接性が求められる場合には、亜鉛系めっき鋼板のめっき層表面に直接一定量の酸化亜鉛よりなる被覆層を形成させ、更に上記の無機化合物の酸化物等よりなる無機系被覆層か、又は主としてZn酸化物とMn酸化物とよりなる無機系被覆層のみを形成させることにより
10 プレス成形性、化成処理性、溶接性に優れた亜鉛系めっき鋼板が得られることを見い出し本発明を完成させたものである。

即ち本発明は、低成本で、化成処理が可能で、脱脂等の工程に負荷をかけずに製造し得るプレス成形性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板及び同鋼板の製造方法を提供することを目的とするものである。
15

本発明の第1の側面は、めっき層表面に、プレス成形時にめっき層表面に密着し、その変形に追随して被覆を維持する凝着防止機能に加え、所望により金型とめっき層間のコロガリ潤滑機能とを併せもつ金属酸化物などの酸化物を少なくとも1～500mg/m²（元素の重量とし
20
25

て) を含有する無機系被覆層を形成させたプレス成形性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板に関し、第2の側面は同鋼板の製造方法に関する。

本発明の第3の側面は、めっき層の表面に亜鉛及Mnの酸化物との混晶よりなる無機系被覆層を形成させるか、又はめっき層表面と、上記無機系被覆層の間に、30～3000mg/m²の酸化亜鉛よりなる被覆層を形成せしめることにより、更に溶接性を兼ね備えたプレス性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板に関し、第4の側面は同鋼板の製造方法に関する。
5
10

<図面の簡単な説明>

第1図は電気亜鉛めっき鋼板表面に形成した非晶質酸化物系皮膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真、第2図は電気亜鉛めっき鋼板表面に非晶質酸化物系皮膜を形成した表面の電子プローブマイクロアライザ線分析図、第3図は第1図の鋼板をドロービード摺動試験にかけた後の表面の結晶構造を示す電子顕微鏡写真、第4図は第3図に示す鋼板の表面の電子プローブマイクロアライザ線分析図、第5図は電気亜鉛めっき鋼板表面に非晶質酸化物系皮膜を傾斜機能型に形成した皮膜の厚さ方向のグロー放電分光分析説明図である。
15
20

<発明を実施するための最良の形態>

本発明が対象とする亜鉛系めっき鋼板とは、例えば溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射法などの各種の製造方法によるものがあり、めっき組成として
25

は純Znの他、ZnとFe, ZnとNi, ZnとAl, ZnとMn, ZnとCr, ZnとTi, ZnとMgなどZnを主成分として、あるいは耐食性など諸機能の向上のためFe, Ni, Co, Al, Pb, Sn, Sb, Cu, Ti, Si, B, P, N, S, O等の1種ないし2種以上の合金元素および不純物元素を含み、また SiO_2 , Al_2O_3 などのセラミックス微粒子、 TiO_2 , BaCrO_4 などの酸化物、アクリル樹脂などの有機高分子をめっき層中に分散させたものがあり、めっき層の厚み方向で单一組成のもの、連続的あるいは層状に組成が変化するものがあり、さらに多層めっき鋼板では、最上層に、めっき組成としては純Znの他、ZnとFe, ZnとNi, ZnとAl, ZnとMn, ZnとCr, ZnとTi, ZnとMgなどZnを主成分として、耐食性などの諸機能の向上のため1種ないし2種以上の合金元素および不純物元素を含み、また SiO_2 , Al_2O_3 などのセラミックス微粒子、 TiO_2 , BaCrO_4 などの酸化物、アクリル樹脂などの有機高分子をめっき層中に分散させたものがある。

例えば、溶融亜鉛めっき鋼板、蒸着亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金化溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛を主とするアルミニウム、鉄などの合金溶融亜鉛めっき鋼板、めっき層断面方向で下層が合金化されている合金化溶融亜鉛めっき鋼板（一般にハーファロイと称する）、片面鉄-亜鉛合金化溶融亜鉛めっき層、他面溶融亜鉛めっき層からなるめっき鋼板、これらのめっき層上に電気めっき、蒸着めっき等により亜鉛、または亜鉛を主成分とし、鉄、

ニッケルを含有する金属をめっきした鋼板、あるいは電気亜鉛めっき鋼板、亜鉛、ニッケル、クロム等合金電気めっき鋼板等、さらに单一合金層または多層合金電気めっき鋼板、亜鉛および亜鉛含有金属の蒸着めっき鋼板等がある。その他、 SiO_2 、 Al_2O_3 などのセラミックス微粒子、 TiO_2 酸化物微粒子および有機高分子などを亜鉛または亜鉛合金めっき中に分散させた分散めっき鋼板がある。

このような亜鉛系めっき鋼板表面に、前記の如く、めっき金属凝着防止剤と潤滑剤等を被覆することにより、プレス成形性、化成処理性を、また所望により溶接性も向上させようとするものである。

亜鉛系めっき鋼板は一般にめっき層が軟質なため、プレス成形時に容易に塑性変形して金型の表面粗さプロファイルに嵌合し、金型との真実接触面積が増加し、摩擦力が増大する結果、めっき層がひきちぎられ、剥離しためっき片がバインダーとなって次々にめっき層をひきちぎり、金型に蓄積し、遂には材料破断を引き起こす傾向が強い。

通常は亜鉛系めっき鋼板表面に防錆油が塗布されており、場合によってはプレス油を塗布してプレス加工される。油膜の作用は金型とめっき表面の間に流動層を形成して、金属の直接接触を抑制することにあり、上記現象は軽減されるが、金型との摺動面で油膜が切れやすく、十分に解決されない。

高粘度潤滑油やホットメルト型の固体潤滑油を適用して油膜強度を高める試みも実施されており、摩擦力低減にはそれなりの効果はあるが、成形後脱脂、化成処理、塗装の工程で、脱脂不良を起こしたり、脱脂液を汚染して寿命を縮め、化成皮膜がつかないか、あるいはその耐食性能を劣化させる不利益を伴うことが問題である。

亜鉛系めっき表面に硬い金属、例えばFe系合金をフラッシュめっきする方法は軟質な亜鉛系めっきの上に被覆することにより、複合系としての硬度を高めて金型との真実接触面積を低下させる作用であるから、効果を発揮するには $0.5 \mu\text{m}$ 程度以上の厚い表層めっきをする必要があり、コスト高となる。

本発明は上記の方法とは全く異なる作用機構で働く新規な皮膜を亜鉛系めっき鋼板上に形成させるものである。即ち、亜鉛系めっき表面に $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ （無機元素として換算した重量）の無機酸化物および／または同水酸化物から主として構成される凝着防止機能を有する皮膜と、所望により設けてよい $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ （無機元素として換算した重量）の酸素酸および／または無機酸化物コロイドから主として構成されるコロガリ潤滑機能を有する皮膜を形成させるものである。この皮膜は金属－酸素結合を主体として構成される非晶質構造であって、凝着防止機能を有する皮膜構造とコロガリ潤滑機能とをあわせ有する皮膜構造の場合には酸素結合を介して互いに両者が混在しているものであって、層構造として

分離できるものではなく、プレス成形に際して機能として識別できるものである。

プレス加工時に非晶質金属酸素結合構造は変形する亜鉛めっき層の新生表面に追随して酵素結合を介して亜鉛と密着し、金型への亜鉛凝着を防止する。一方、皮膜の一部は破壊され、粉状となって金型との摺動面でコロガリ潤滑機能を果たすことが、極めて薄い無機系皮膜でありながら画期的潤滑性を示す理由であると考えられる。

一例として電気亜鉛めっき鋼板にMn 8 mg/m², P 5 mg/m²からなる非晶質酸化物系皮膜を形成させた電子顕微鏡写真を第1図に示す。亜鉛めっき結晶が見えるだけで、薄い表面皮膜は全く見えない。電子プローブマイクロアナライザーで線分析すると、第2図に示す如くMn, Pの存在が確認できる。この鋼板をドロービード摺動試験にかけた後の電子顕微鏡での表面状態を第3図に示すが、亜鉛めっき表面は金型ビード部で擦られて元の亜鉛結晶は痕跡もとどめない。処理をしない電気亜鉛めっき鋼板では板破断を起こす条件であるが、本発明の皮膜を形成させると摩擦係数は0.17であり、良好な潤滑状態を維持している。第4図にドロービード摺動試験後の電子プローブマイクロアナライザー線分析チャートを示す。皮膜のMn, Pともに存在量は摺動試験前に比べて減少しているが、皮膜に切れ目がなく、ほぼ均一に残存している。摺動により新しい亜鉛面が出現しても皮膜が再構成されていると解せられる。ここで、Mn/P比に注目すると、

摺動前に比べて P が相対的に減少していることがわかる。
皮膜中の P は選択的に破壊され、粉状となってコロガリ潤滑に寄与したと考えられる。

凝着防止機能を有する皮膜としては、Mn, Mo, Co, Ni,
5 Ca, Cr, V, W, Ti, Al, Zn 等の金属酸化物および／または同水酸化物を主体とする非晶質構造が主として機能し、所望により形成してもよいコロガリ潤滑機能を有する皮膜としては、P, B 等からなる酸素酸および／または Si, Al, Ti 等の酸化物よりなるコロイドが上記非晶質構造に酸素結合を媒介して結合している構造が主として機能すると考えられる。しかしながら、皮膜の形成反応は水溶液中から界面の pH 上昇を利用して渾然一体として析出させるので、厳密に作用機能を選別できるものではなく、皮膜の一部が凝着防止機能を担い、他の一部がコロガリ潤滑機能を担うと解するほうが妥当である。

上記皮膜構成成分は全て無機物であり、プレス後の脱脂液には負荷をかけず、化成処理に際しては pH の低下によって溶解するので、化成皮膜は正常に形成できる。

皮膜生成方法は凝着防止機能を有する皮膜成分と必要に応じて設けてもよいコロガリ潤滑機能を有する皮膜成分を含有する酸性水溶液に亜鉛系めっき鋼板を浸漬するか、あるいは陰極電解処理することにより、確実に皮膜形成できる。浸漬処理においては、Zn が溶解する際に界面の pH が上昇し、その結果皮膜成分が水酸化物あるいは酸化物となって析出する。溶解した Zn その他のめっき層

成分も皮膜中に混入する。酸化還元反応を利用することもできる。Znの溶解は酸化反応であり、それに対応して酸化型の金属イオンは不溶解性の還元型酸化物となって析出する。リン酸等の酸素酸アニオンも酸化物コロイドも界面のpH上昇によって析出できる。陰極電解処理は界面のpH上昇を促進する効果がある。スプレー処理、コーティング処理等の水膜の厚さ調整で界面反応を制御する試みも本発明に適用できる。

先ず最初に、本発明の第一の側面について説明する。

第一の側面の一つの態様としては、亜鉛系めっき鋼板表面に、Mn, Mo, Co, Ni, Ca及びPよりなる群より選ばれた少くなくとも一つの無機元素の酸化物を、無機元素に換算した重量で1～500mg/m²被覆させて無機被覆層を形成させたものが挙げられる。

以下、Mnを例に挙げて説明する。

即ち、プレスの潤滑性をめっき鋼板に付与するには、めっき鋼板表面に硬質の皮膜を形成することが有効である。この点で電解クロメート処理、鉄亜鉛合金めっきは有効であるが、前者は化成処理皮膜が形成できない、後者は処理量が多くコスト高になる。

これらの解決には、硬質皮膜つまり、酸化物皮膜であり、かつ化成処理液中で溶解し、化成皮膜を形成できるとともに、皮膜成分が化成処理液に溶け出しても化成処理に悪影響を与えないことが必要である。

我々は、このような観点から、亜鉛系めっき鋼板表面

にMn酸化物皮膜を形成すれば良いことを見いだした。Mn酸化物皮膜はクロメート皮膜と同様ガラス状の皮膜となり、プレス時にめっきのダイスへのかじりを抑制し、摺動性を良好とする。さらに、化成処理液には溶解するためクロメート皮膜と異なり、化成処理皮膜を形成することができ、また、化成処理皮膜の成分でもあるため、化成処理液に溶出しても悪影響はない。

Mn酸化物皮膜の構造は明確ではないが、Mn-O結合からなるネットワークが主体で、部分的に-OH, CO₃, Pb₂基等が、さらにはめっきから供給される金属が置換したアモルファス状の巨大分子構造であろうと推定している。

また、本皮膜は酸化物皮膜のため、油による洗浄工程や、油脱工程でも溶解しないため、潤滑性能の低下や、他の工程に負荷をおよぼさない。

本皮膜の密着性や成膜性を良好にするために、リン酸、ほう酸、硫酸、硝酸、塩酸などの無機酸や、それからなる塩を添加することは効果的である。

さらに、この皮膜中には、処理浴中やめっきに含まれる物質を不純物として含んでいてもよい。これら不純物としてはZn, Al, Cr, Co, Ni, Pb, Sn, Cu, Ti, Si, B, N, S, P, Cl, K, Na, Mg, Ca, Ba, In, C, Fe, V, W, Mo, などがある。

次に、本発明の皮膜の皮膜量範囲について述べる。

この皮膜の皮膜量はプレス性を良好とするには、Mnとして5mg/m²以上が必要であれ、これ以上あればよいが、

皮膜量が 500 mg/m²を越えると化成処理皮膜の形成が不十分となる。

ゆえに、適正な皮膜量は、Mnとして 5 mg/m²以上 500 mg/m²以下である。

5 Mo, Co, Ni, Caの場合もMnの場合と全く同様である。

P酸化物を用いて被膜を形成させるとときは、その被膜量は、P酸化物（Pとして）1 mg/m²以上含有すればよいが、皮膜量が 500 mg/m²を超えると皮膜が結晶皮膜となり、かえって潤滑性を悪化し、プレス成形性が低下する。また化成処理皮膜の形成が不十分となる。ゆえに、適正なP酸化物皮膜量は、Pとして 1 mg/m²以上 500 mg/m²以下である。好ましくは 200 mg/m²以下である。

かくすることにより、潤滑性を向上し、プレス成形性が向上するものと認められる。

15 かくして、P酸化物皮膜を亜鉛系めっき鋼板上に同時に形成させることにより、プレス成形性と化成処理性を向上するものである。

このような酸化物皮膜の生成方法としては、例えば、りん酸ナトリウム 5~60 g/l からなる pH 2~6 の水溶液中にめっき鋼板を浸漬するか、この水溶液中でめっき鋼板を陰極または陽極として電解処理するか、または該水溶液をめっき鋼板に散布する方法が採用される。

また、このような水溶液中へエッティング剤として、例えば硫酸、硝酸、過塩素酸、りん酸等の 1 種または 2 種以上を 1~10 g/l 添加すれば、酸化物皮膜の密着性

等が向上し好ましい。

このようにしてめっき鋼板表面に酸化物皮膜が生成すると、めっき層およびめっき層中の合金金属の一部が酸化物皮膜中へ、その他酸化物として混入する。

5 また、この場合、ホウ酸を共存させてもよい。この場合の皮膜量範囲について述べる。

酸化物の皮膜量はプレス成形性を良好とするには、Pとして $1\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上あればよいが、皮膜量が $500\text{ mg}/\text{m}^2$ を越えると化成処理皮膜の形成が不十分となる。ゆえに、P酸化物の適正な皮膜量は、Pとして $1\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $500\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下、好ましく $1 \sim 200\text{ mg}/\text{m}^2$ である。

10 ホウ素酸化物の皮膜量は、 $1000\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下（ホウ素として）、好ましくは $200\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下がよく、 $1000\text{ mg}/\text{m}^2$ 超になると、化成処理性が劣化することがあり好ましくなく、下限は存在していればよい。

15 上記酸化物皮膜中にホウ酸を混入させる場合には、ホウ酸とリン酸の合計量（P、ホウ素として）として $1000\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下になる如く生成せしめる必要があり、 $1000\text{ mg}/\text{m}^2$ 超になると、化成処理性に劣ることがあり好ましくない。下限 $1\text{ mg}/\text{m}^2$ で十分である。好ましくは合計量として $200\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下がよい。

20 次に上記の如き酸化物皮膜の生成方法としては、例えばリン酸ナトリウム $1 \sim 60\text{ g/l}$ 、ホウ酸ナトリウム $1 \sim 60\text{ g/l}$ 、エッティング補助剤（硫酸等）からなるpH $2 \sim 6$ の水溶液に前記亜鉛系めっき鋼板を浸漬するか、

水溶液を散布するか、または水溶液中で鋼板を陰極または陽極として電解処理することにより確実に所望の皮膜を生成することができる。

なお、このようにして酸化物を生成させると、めっき層およびめっき層中の合金金属の一部が酸化膜中へその他酸化物として混入してくる。

このP酸化物又はP酸化物とホウ酸による皮膜の構造は明確ではないが、P-O結合やB-O結合からなるネットワークが主体で、部分的に-OH、CO₃基等が、さらにはめっきから供給される金属が置換したアモルファス状の巨大分子構造であろうと推定される。

更、Mn酸化物を用いる場合には、所望により、Mn酸化物に加えて、リン酸、及び／又はホウ酸、場合によっては更にMo酸化物、W酸化物、V酸化物よりなる群より選ばれた少くとも1種の酸化物を総計で1000mg以下（いずれの場合もそれぞれ元素重量として）からなる皮膜を形成させてもよい。

リン酸のみの場合の混入量としては、1000mg/m²以下（Oは含まない）で、この場合にはMn酸化物の皮膜性を向上させるが、1000mg/m²を超えると、化成処理性が劣化があるので好ましくない。下限はリン酸が入っていればよい。好ましくは200mg/m²以下である。

ホウ酸の場合も、1000mg/m²以下（ホウ素として）で、好ましくは200mg/m²以下がよく、1000mg/m²超になると、化成処理性が劣化することがあり好ましくなく、

下限は存在していればよい。

またホウ酸とリン酸を混入する場合は、ホウ酸とリン酸の合計量（P、ホウ素として）として $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下になると生成せしめるものであり、 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 超になると、化成処理性に劣ることがあり好ましくない。下限は存在していればよく、好ましくは合計量として $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下がよい。

また、リン酸とMo酸化物、W酸化物、V酸化物の1種又は2種以上を用いる場合の量は $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下（P, Mo, W, 又はVとして；2種以上のときはその合計量；以下同じ）、好ましくは $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下がよく、 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 超になると、化成処理性が劣化することがあり、好ましくない。下限は存在していればよい。

次に上記のごとき酸化物皮膜の生成方法としては、例えば、過マンガン酸カリウム $1\text{g}/\text{l}$ ないしその溶解限度まで、リン酸 $1\sim60\text{g}/\text{l}$ 、モリブデン酸、タンゲステン酸、バナジウム酸及びそれらの塩類から適宜選択して用いるが、 $1\sim60\text{g}/\text{l}$ で十分である。この他エッティング補助剤として、例えば硫酸等を添加してもよい。

このような水溶液に前記亜鉛系めっき鋼板を浸漬するか、水溶液を散布するか、又は水溶液中で鋼板を陰極として電解処理することにより確実に所望の酸化皮膜を生成することができる。

次に酸素酸などを前述の無機系被覆層中に共存させ、凝着防止とコロガリ潤滑機能を併せもつ無機系被覆層を

設ける場合について説明する。

凝着防止機能とコロガリ潤滑機能を併せ持つ無機系被覆層の皮膜量は金属を含む前述の無機化合物を無機元素量として換算して $2 \sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ とするが適当である。

5 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 未満では明確な潤滑効果が認知できず、 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ を越えると、皮膜が塊状で剥離する危険があり、また化成処理皮膜形成に悪影響がでる場合もあるので好ましくない。凝着防止機能とコロガリ潤滑機能を併せ持つ被覆を形成する態様として、金属酸化物および／または水酸化物を主体とする非晶質構造皮膜と酸素酸および／または金属酸化物コロイド皮膜を形成させる場合には、皮膜量は両者ともに元素として換算してそれぞれ $1 \sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ が適当である。両者ともそれぞれ $1\text{mg}/\text{m}^2$ 未満では明確な潤滑効果が認知できずまた、両者ともそれぞれ $500\text{mg}/\text{m}^2$ を越えると、皮膜が塊状で剥離する危険があり、また化成処理皮膜形成に悪影響がでる場合もあるので好ましくない。

10 金属酸化物および／または水酸化物を主体とする非晶質構造皮膜と酸素酸および／または金属酸化物コロイド皮膜は上記浸漬法や陰極電解処理法の如く界面の化学反応で析出させる場合には、一般には混合皮膜として皮膜生成される。しかるに、凝着防止機能を亜鉛めっきとの界面により強く、コロガリ潤滑機能を皮膜の表面により強く、傾斜機能的に皮膜形成させることも可能である。

15 かくすることにより、摩擦係数で表示される潤滑性能に

は顕著な効果は見られないが、難成形部品をプレス加工する場合のように、亜鉛めっき鋼板の局部に高面圧がかかるとき、カジリが発生する限界面圧が向上する効果がある。所謂プレス成形荷重範囲が広く採れるので、実用上は金型設計が容易になり、プレス作業も安定するので大きな利益を享受できる。

傾斜機能型皮膜の生成方法は金属酸化物等の溶解度積の相違を利用して、各成分のイオン濃度、流速、溶液温度、電解処理の場合には電流密度等を調整することにより、界面のイオン濃度を制御することからなる。例としてMn-P系皮膜の場合には、処理溶液に過マンガン酸カリウム、リン酸、硫酸を配合し、亜鉛めっき鋼板と反応を起こさせると、先ずZnの溶解に伴い溶解度積の最も小さいMn酸化物が析出する。このときの界面pHは硫酸の存在のため急上昇せず、次いでリン酸MnないしはZnが遅れて析出してくる。かくして形成された皮膜の厚さ方向のグロー放電分光分析を第5図に示すが、Pが表層に富み、Mnが下層に富んだ傾斜機能型皮膜になっていることがわかる。この図は電気亜鉛めっき鋼板上に総計Mn 8 mg/m²、P 5 mg/m²の非晶質酸化物系皮膜を傾斜機能型に形成させた皮膜の厚さ方向の分光分析図で、皮膜厚7 nm、スペッタリング時間約0.4秒以上は亜鉛めっき層を示す。

次に上記の如き酸化物系皮膜の生成方法としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、モリブデン酸アンモニウムそれぞれ50～800 g/l

にリン酸：5～60g/lを加え、エッチング補助剤（硫酸等）からなる水溶液に前記亜鉛系めっき鋼板を浸漬するか、水溶液を散布するか、または水溶液中で鋼板を陰極として電解処理することにより所望の酸化物系皮膜を生成することができる。

また、前記酸性水溶液中に更にNO₃⁻イオン、NO₂⁻イオン、ClO₃⁻イオン、H₂O₂、F⁻イオンの1種または2種以上の亜鉛溶解促進剤を含有せしめてよい。

該層の形成には亜鉛系めっき鋼板をMn, Mo, Co, Ni, Ca, Cr, V, W, Ti, Al, Znの1種または2種以上の金属イオンを含有し、かつSi, Al, Tiの1種または2種以上の酸化物コロイドを含有するpH5以下の酸性水溶液に接触させるか、あるいは該溶液中で陰極電解すればよい。

本発明の方法は従来の方法とは全く異なる作用機構で働く新規な皮膜を亜鉛系めっき鋼板上に形成させるものである。即ち、亜鉛系めっき表面に1～500mg/m²（金属などの無機元素として）の無機酸化物あるいは及び同水酸化物から主として構成される凝着防止機能を有する皮膜を形成させ所望により1～500mg/m²（金属等の無機元素として）の酸素酸あるいは及び金属酸化物コロイドから主として構成されるコロガリ潤滑機能を有する皮膜を形成せるものである。上記の両機能が付与された皮膜は金属-酸素結合を主体として構成される非晶質構造であって、凝着防止機能を有する皮膜構造とコ

コロガリ潤滑機能を有する皮膜構造は酸素結合を介して互いに混在しているものであって、層構造として分離できるものではなく、プレス成形に際して機能として識別できるものである。

5 第二の側面としてのプレス成形性、化成処理性に優れためっき鋼板の製造方法について説明する。

即ち、亜鉛系めっき鋼板をMn, Mo, Co, Ni, Ca, Cr, V, W, Ti, Al, Zn のより選ばれた少なくとも1種の金属イオン又はリン酸イオンを含有し、所望によりP, Bの1種または2種の酸素酸を含有するpH5以下酸性水溶液に接触させるか、あるいは該酸性水溶液中で陰極電解することによりめっき層表面に、プレス成形時にめっき層表面に密着し、その変形に追随して被覆を維持する凝着防止機能と、金型とめっき層間のコロガリ潤滑機能とを併せもつ無機系被覆層 $2 \sim 1000\text{mg/m}^2$ （無機元素に換算した量として）を形成せしめることによるプレス成形性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法に関する。

20 上記方法の実施にあたっては、前記酸素酸の総モル濃度を金属イオンの総モル濃度以上とし、凝着防止機能をめっき層との界面に強く、コロガリ潤滑機能を被覆層表面に強く傾斜被覆せしめることによりより好ましい結果が得られる。

25 プレス加工時に非晶質金属酸素結合構造は変形する亜鉛めっき層の新生表面に追随して酸素結合を介して亜鉛

と密着し、金型への亜鉛凝着を防止する。一方、皮膜の一部は破壊され、粉状となって金型との摺動面でコロガリ潤滑機能を果たすことが、極めて薄い無機系皮膜でありながら画期的潤滑性を示す理由であると考えられる。

5 前述の如く電気亜鉛めっき鋼板にMn 8 mg/m², P 5 mg/m²からなる非晶質酸化物系皮膜の場合、第1図から明らかな如く、亜鉛めっき結晶が見えるだけで、薄い表面皮膜は全く見えない。電子プローブマイクロアナライザーで線分析すると、第2図に示す如くMn, Pの存在が確認できる。ドロービード摺動試験にかけた後の電子顕微鏡での表面状態を示す第3図からは、亜鉛めっき表面は金型ビード部で擦られて元の亜鉛結晶は痕跡もとどめないことが明らかであろう。処理をしない電気亜鉛めっき鋼板では板破断を起こす条件であるが、本発明の皮膜を形成させると摩擦係数は0.17であり、良好な潤滑状態を維持している。第4図に示したドロービード摺動試験後の電子プローブマイクロアナライザー線分析チャートからは、皮膜のMn, Pともに存在量は摺動試験前に比べて減少しているが、皮膜に切れ目がなく、ほぼ均一に残存していることが明らかとされよう。摺動により新しい亜鉛面が出現しても皮膜が際構成されていると解せられる。ここで、Mn/P比に注目すると、摺動前に比べてPが相対的に減少していることがわかる。皮膜中のPは選択的に破壊され、粉状となってコロガリ潤滑に寄与したと考えられる。

10

15

20

25

凝着防止機能を有する皮膜としては、Mn, Mo, Co, Ni, Ca, Cr, V, W, Ti, Al, Zn 等の金属酸化物あるいは及び同水酸化物を主体とする非晶質構造が主として機能し、コロガリ潤滑機能を有する皮膜としては、P, Bからなる酸素酸および／または Si, Al, Ti 等からなる酸化物コロイドが上記非晶質構造に酸素結合を媒介して結合している構造が主として機能すると考えられる。しかしながら、皮膜の形成反応は水溶液中から界面の pH 上昇を利用して渾然一体として析出させるので、厳密に作用機能を選別できるものではなく、皮膜の一部が凝着防止機能を担い、他の一部がコロガリ潤滑機能を担うと解するほうが妥当である。

上記皮膜構成成分は全て無機物であり、プレス後の脱脂液には負荷をかけず、化成処理に際しては pH の低下によって溶解するので、化成皮膜は正常に形成できる。

皮膜生成方法は凝着防止機能を有する皮膜成分となる Mn, Mo, Co, Ni, Ca, Cr, V, W, Ti, Al, Zn の 1 種または 2 種以上の金属イオンを含有し、コロガリ潤滑機能を有する皮膜成分となる P あるいは B の酸素酸を含有する pH 5 以下の酸性水溶液に亜鉛系めっき鋼板を浸漬するか、あるいは陰極電解処理することにより、確実に皮膜形成できる。金属イオンとしては、Mn は過マンガン酸塩 (MnO_4^-) の形態で建浴することが工業的に有利であり、 MnO_4^- イオンの酸化力をを利用して亜鉛の溶解を促進できる利点もある。Mo, W, V はそれぞれモリブデン・

酸塩 (MoO_4^{2-})、タンゲステン酸塩 ($\text{W}_0_4^{2-}$)、バナジン酸塩 (VO_4^{3-})あるいはそのポリ塩の形態で安定に建浴できる。Crは Cr^{3+} イオンで適用することが好ましい。Cr, Ti, Al は pH 2 以下の酸性中で溶解できる。これら金属イオンの濃度は 1 g / l 以上溶解限まで適用できる。P, B の酸素酸はそれぞれリン酸、ホウ酸および／またはその塩として適用する。溶液の pH は 5 以下が好ましく、5 を越えると事実上反応は進行しない。溶液の pH は リン酸、ホウ酸で調整してもよいが、皮膜形成に与からない酸、例えば硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、過塩素酸等を加えて調整することは皮膜量と皮膜成分比を独立に制御する手段として有利である。

皮膜生成方法の他の態様としては凝着防止機能を有する皮膜成分となる Mn, Mo, Co, Ni, Ca, Cr, V, W, Ti, Al, Zn の 1 種または 2 種以上の金属イオンと、所望によりコロガリ潤滑機能を有する皮膜成分となる Si, Al, Ti の 1 種または 2 種以上の酸化物コロイドを含有させた pH 5 以下の酸性水溶液に亜鉛系めっき鋼板を浸漬するか、あるいは陰極電解処理することも可能である。酸化物コロイドは粒子径 0.1 μm 以下の SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 コロイドを酸性水溶液に添加すると表面の OH^- 基の静電力により安定に分散する。酸化物コロイドの総濃度は 60 g / l 以下が好ましい。溶液の pH は リン酸、ホウ酸の他、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、過塩素酸等でも調整できる。

25 浸漬処理においては、Znが溶解する際に界面の pH が上

昇し、その結果金属イオンは水酸化物あるいは酸化物となって析出する。P, Bの酸素酸が存在する場合には金属-酸素結合の非晶質ネットワークの中に酸素結合を介して取り込まれる。酸化物コロイドもpH上昇に伴って析出し、酸素結合のネットワークの中に入る。酸化物コロイドはコロガリ潤滑機能型に働くが、皮膜中にクラスター状に分布することがその一因ではなかろうかと推測される。溶解したZnその他めっき層成分も皮膜中に混入する。酸化還元反応を利用することもできる。Znの溶解は酸化反応であり、それに対応して酸化型の金属イオンは不溶解性の還元型酸化物となって析出する。前述した過マンガン酸塩はその例である。

皮膜形成反応は自己不働態型、即ち亜鉛系めっきの全ての表面が被覆されれば自動的に反応は完結する。処理時間は反応が速いものでは0.1秒で被覆が終了し、一般的には1分以内で十分である。処理液の温度は常温から80°Cまでで容易に処理できる。皮膜量は素地亜鉛の溶解量で制御できる。亜鉛の溶解がカソード反応とすれば、皮膜析出はカソード反応であるからである。従って、フリーアcid濃度の増加、即ちpHの低下は皮膜量を増大させる。またスプレー処理、コーティング処理等によって亜鉛系めっき鋼板表面に供給する水膜の厚さを調整し、pH上昇を早める方法も皮膜量制御に有効である。

陰極電解処理は界面のpH上昇を促進し、また皮膜量を増大させる効果がある。印加電流密度は10A/dm²以

下で十分である。10 A/dm²を越えると、金属が析出しやすくなり、潤滑性能が劣化するか、あるいは皮膜量が短時間処理でも 1000 mg/m²を越えるので好ましくない。

上記処理液中に亜鉛系めっき素地の溶解促進剤を添加する方法も皮膜量制御に有効である。溶解促進剤としては、NO₃⁻イオン、NO₂⁻イオン、ClO₃⁻イオン、H₂O₂、F⁻イオンの1種または2種以上が適用できる。これら溶解促進剤の添加量は 10 g/l 以下で十分である。

亜鉛系めっき鋼板を浸漬、スプレー、コーティング等の処理液との接触処理あるいは陰極電解処理をした後、水洗し、乾燥する。必要な場合は防錆油を塗布して製品加工工程に備える。

凝着防止機能とコロガリ潤滑機能を併せ持つ皮膜量は金属として 2 ~ 1000 mg/m²が適当である。2 mg/m²未満では明確な潤滑効果が認知できず、1000 mg/m²を越えると、皮膜が塊状で剥離する危険があり、また化成処理皮膜形成に悪影響がでる場合もあるので好ましくない。凝着防止機能とコロガリ潤滑機能を併せ持つ被覆を形成する態様として、金属酸化物あるいは及び水酸化物を主体とする非晶質構造皮膜と酸素酸あるいは及び金属酸化物コロイド皮膜を形成させる場合には、皮膜量は両者ともに金属として 1 ~ 500 mg/m²が適当である。1 mg/m²未満では明確な潤滑効果が認知できない。500 mg/m²を越えると、皮膜が塊状で剥離する危険があり、また化成処理皮膜形成に悪影響がでる場合もあるので好ましく

ない。

金属酸化物あるいは及び水酸化物を主体とする非晶質構造皮膜と酸素酸あるいは及び金属酸化物コロイド皮膜は上記浸漬法や陰極電解処理法の如く界面の化学反応で析出させる場合には、一般には混合皮膜として皮膜生成される。しかるに、凝着防止機能を亜鉛めっきとの界面により強く、コロガリ潤滑機能を皮膜の表面により強く、傾斜機能的に皮膜形成させることも可能である。かくすることにより、摩擦係数で表示される潤滑性能には顕著な効果は見られないが、難成形部品をプレス加工する場合のように、亜鉛めっき鋼板の局部に高面圧がかかるとき、カジリが発生する限界面圧が向上する効果がある。
所謂プレス成形荷重範囲が広く採れるので、実用上は金型設計が容易になり、プレス作業も安定するので大きな利益を享受できる。

傾斜機能型皮膜の生成方法は金属酸化物等の溶解度積の相違を利用して、各成分のイオン濃度、流速、溶液温度、電解処理の場合には電流密度等を調整することにより、界面のイオン濃度を制御することからなる。特に効果的な方法は、酸素酸の総モル濃度を金属イオンの総モル濃度以上に配合することである。つまり、皮膜析出反応は界面でのpH上昇に伴って溶解度積の最も小さい析出物から優先して析出するが、一般に反応が速いので混合皮膜になりやすい。しかるに、皮膜形成後、酸による再溶解反応と付随して起こる置換析出反応を利用するので

ある。皮膜形成後の界面の金属イオン濃度より酸素酸の総モル濃度が高ければ、金属酸化物ないし水酸化物が溶解し、P, B等酸素酸と置換される。

本発明の第3の側面及び第4の側面としての溶接性、
5 プレス性、化成処理性に優れた亜鉛系メッキ鋼板及び同
鋼板の製造方法について説明する。

本発明に係る溶接性、プレス性、化成処理性に優れた
亜鉛系メッキ鋼板とは、亜鉛系メッキ鋼板のめっき層の
表面に、Zn酸化物 30～3000mg/m²よりなる皮膜を形成
10 し、次いでその上層に金属酸化物などの無機酸化物を少
くとも 1～500 mg/m²（元素の重量として）を含有す
る無機系被覆層を形成させたもの又はZn酸化物 3～500
mg/m²とMn酸化物 5～500 mg/m²（いずれも元素重量
として）併用し、更に必要によりリン又はホウ素などの
15 酸化物を1000mg/m²（元素重量として）以下含有する無
機系被覆層を形成させたものをいう。

また、同鋼板の製造方法は、亜鉛系めっき鋼板の表面
に亜鉛酸化物を生成させ、次いでその上層に、Mn, Mo,
Co, Ni, Ca, V, W, Ti, Al を含む金属イオン、P,
20 Bを含む酸素酸のうち1種または2種以上を含有するpH
5以下の酸性水溶液に接触させるか、あるいは該溶液中
で陰極電解することにより、該成分を含む皮膜を生成さ
せることとなる。

以下、第3及び第4の側面の態様をまとめて詳述する。
25 まず、第一にZn酸化物とMn酸化物を併用する場合につ

いて述べる。

本発明者らは、前述の如く亜鉛系めっき鋼板表面にMn酸化物皮膜を形成すれば良いことを見出した。Mn酸化物皮膜はクロメート皮膜と同様ガラス状の皮膜となり、プレス時にめっきのダイスへのかじりを抑制し、摺動性を良好とする。さらに、化成処理液には溶解するためクロメート皮膜と異なり、化成処理皮膜を形成することができ、また、化成処理液に溶出しても悪影響はない。

ところでZn酸化物は、単独では湿式法でプレス摺動性改善皮膜を形成し難いが、Mn酸化物との混晶状態ではプレス摺動性を著しく向上できると共に溶接性も向上できることを見い出した。勿論、Zn酸化物も化成処理皮膜を形成することができ、化成処理液に溶出しても悪影響はない。

Mn、Znやその他の酸化物皮膜の構造は明確ではないが、Mn-O、Zn-O場合によってはP-O、B-O結合からなるネットワークが主体で、部分的に-OH、CO₃基等が結合し、さらにはめっきから供給される金属が置換したアモルファス状の巨大分子構造であろうと推定している。

また、この皮膜は酸化物皮膜のため、油による洗浄工程や、脱脂工程でも溶解しないので、潤滑性能の低下や、他の工程に負荷をおよぼさない。

この皮膜の密着性や成膜性を良好にするためにりん酸、ほう酸、硫酸、硝酸、塩酸などの無機酸や、それらからなる塩を添加することは効果的である。

さらに、この皮膜中には、処理浴中やめっきに含まれる物質を不純物として含んでいてもよい。これら不純物としては Zn, Al, Cr, Co, Mn, Pb, Sn, Cu, Ti, Si, B, N, S, P, Cl, K, Na, Mg, Ca, Ba, In, C, Fe, V, W, Niなどがある。
5

次に、本発明の皮膜の皮膜量範囲について述べる。

この皮膜の皮膜量はプレス成形性を良好とするには、Mn酸化物 (Mnとして) 5 mg/m^2 以上有すればよいが、皮膜量が 500 mg/m^2 を越えると化成処理皮膜の形成が不十分となることがある。
10

ゆえに、適正なMn酸化物皮膜量は、Mnとして 5 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下である。

このような皮膜の密着性、成膜性等を向上させるためにりん酸及び又はホウ酸を混入してもよい。かくすることにより上記の如きMn系酸化物皮膜構造が均一化し、成膜性が向上し、潤滑性を向上してプレス成形性が一層良好となり、又化成処理性も同時に向上するものと認められる。
15

このような酸化物皮膜は、亜鉛系めっき鋼板を、例えば過マンガン酸カリウム $1 \sim 70 \text{ g/l}$ 、及りん酸又はホウ酸 $5 \sim 60 \text{ g/l}$ (併用のときは各 $5 \sim 60 \text{ g/l}$)、硝酸亜鉛 $100 \sim 800 \text{ g/l}$ からなる水溶液中にめっき鋼板を浸漬するか、又は該水溶液中でめっき鋼板を陰極電解処理するか、あるいは該水溶液をめっき鋼板に散布する等により、Mn酸化物、りん酸、Zn酸化物を同時に生成
20
25

させることができる。

このようにして酸化物皮膜をめっき鋼板表面に生成すると、めっき層、めっき層中の合金金属等が酸化物皮膜中にその他酸化物として混入する。しかし酸化物皮膜中のりん酸及び又はホウ酸としては、 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ (B及び/又はPとして) 以下が好ましく、 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 超になると、化成処理性が劣化することがあり好ましくない。下限はりん酸が入っていればよい。

このような水溶液中にエッティング剤として、例えば、硫酸、硝酸、過塩素酸等の1種又は2種以上を $1 \sim 10\text{g/l}$ 添加することにより、皮膜の密着性等が向上し好ましい。

次に前記の如く、Zn酸化物を混在させることにより、溶接性を向上させるものであるが、このような酸化物皮膜の生成量としては、酸化物皮膜中のZn量(片面当たり)として $3 \sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ とするものである。 $3\text{mg}/\text{m}^2$ 未満では効果がなく、又 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 超になると、電気抵抗が大となってチップが軟化変形し易くなり、チップ寿命が短命になるので好ましくない。即ち溶接等においては、その加熱により、めっき金属が溶融状態となり、次いで鋼板との合金化へと進行するが、先のめっき金属が溶融状態のとき電極チップと直接接触すると、チップ成分の銅とめっき成分の亜鉛が選択的に反応し、硬く脆い銅-亜鉛合金層を形成して、チップが損耗し、電極チップ寿命を短命にすることになる。

この溶融状態のめっき金属は、前記めっき鋼板表面に生成せしめた酸化物皮膜により、チップとの接触を断たれ、めっき金属のチップとの直接接触による溶損等を防止するとともに、さらに、溶融状態のめっき金属が鋼板の鉄と合金化され、主として鉄-亜鉛合金となり、これが酸化物皮膜の亀裂部等を通して、あるいは酸化物皮膜と一緒に電極チップ先端部へ付着し、堆積してチップの保護金属膜となり、理由は明確ではないが、溶接を継続しても保護膜の厚み、形状等には変化がなく、常時良好な溶接ができ、かつ、チップの損傷も防止できる。ここで、電極保護金属とは、めっき金属と地鉄との合金を主体とするもので、平均濃度として、Fe: 20~60%、Zn: 40~80%程度の場合が多いが、一般にFe濃度の高い方が好ましく、特に、高濃度Zn部分が局部的に存在するような場合は好ましくない。また、電極保護金属はめっき金属の成分、Mn, Sなどの鋼板成分、およびCuなどの電極チップの成分を含むことがある。

また、この電極保護金属膜は、チップ先端形状を凸状に保つ効果を有するので、チップが同程度に軟化損傷した場合でも、低電流で溶接ができ、チップ保護膜をチップ先端表面の50%以上の面積に付着させると、電極チップ寿命を大幅に延長することができる。すなわち、亜鉛めっき表面に電極保護金属を付着させるZnOを主体とする酸化物皮膜を生成せしめ、溶接熱によりめっき金属と鋼板との合金を上記酸化物皮膜を通して、あるいは、

酸化物皮膜と一緒に該電極保護金属を電極チップへ付着させつつ溶接するものである。

Mn酸化物がZn酸化物と複合して皮膜形成していても、上記Zn酸化物と同様に溶接性改善効果が認められる。Mn
5 - Znの複合酸化物の電気抵抗がそれほど大きくならないことによるものと推察している。

りん酸はPとして1000mg/m²以下ならば溶接性に悪影響を及ぼさない。

かくして、MnとZn、所望によりP及び／又はBの酸化物を主体とする皮膜を亜鉛系めっき鋼板上に同時に形成させることにより、プレス成形性と溶接性をともに向上でき化成処理も可能となる。

次にZnO皮膜を30～3000mg/m²の割合で形成する場合について説明する。

15 防錆鋼板の形態としては、両面めっき、片面めっきおよび上下面に互いに異なるめっきを施した異種めっき鋼板がある。

ところで、本発明者らは、亜鉛めっき鋼板の種類の如何によらず、めっきがZnを主成分とする限り、めっき鋼板の表面にZnOを形成させることにより、スポット溶接において電極チップ先端にFe、Znを主成分とする電極保護金属を生成させ、以って電極チップ寿命を大幅に改善することを見出した。

従来の上記めっき鋼板においては、ZnOを主体とする酸化膜を溶接性によりとされるZnO量で30～3000mg/

5 m^2 (片面当たり) 生成させることが不安定であった。ここで、 ZnO を主体とする酸化膜とは酸化物中に ZnO の他、例えば、めっき層中に含有する成分元素またはそれらの酸化物などの化合物等を含有するものでもよい。また、陽極酸化などの電気化学処理において、処理液が含有する成分あるいは化合物を含んでもよい。

10 本発明者らは亜鉛めっき層表面に、 ZnO を主体とする酸化膜を生成せしめるために、第1の方法として鋼板を酸含有の酸化剤水溶液に接触させることで、 ZnO を主体とする酸化膜を ZnO 量で $30 \sim 3000\text{mg}/\text{m}^2$ (片面当たり) 生成させることが容易になり、溶接性に優れた亜鉛系めっき鋼板を提供し得ることを見出した。酸の働きは、めっき層表面をいくらか溶解してめっき層から Zn 等のイオンを供給し、かつめっき層に接触する溶液中のpHを高くすることであり、酸化剤はそのめっき層表面にて浴中の Zn 等を酸化してめっき層表面に ZnO を主体とする酸化膜を形成する働きをする。

15 酸化剤として、例えば HNO_3 $10 \sim 100\text{g/l}$ を含有することで、 Zn 等を酸化してめっき層表面に ZnO を主体とする酸化膜を形成することができる。 HNO_3 の下限を 10g/l としたのはそれ未満では酸化がしにくくなり、酸化膜を生成することができなくなるためである。また、 HNO_3 の上限を 100g/l としたのはそれを超えて含有しても酸化剤としての効果が飽和し、合金層表面の Zn と 20Fe を溶解し、特に Fe を溶解することで、 Fe の酸化物の生

成が多くなり、スポット溶接チップ寿命の改善の効果が低くなるためである。

さらに酸化剤として、 $KMnO_4$, $Ca(ClO)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $NaClO_3$, ClO_2 , KNO_3 , $NaNO_3$ 等を添加することにより、表面皮膜の生成が促進される。

鋼板に $Zn(NO_3)_2$ と HNO_3 の水溶液を接触させる方法としては浸漬、スプレーによる噴射等いずれの方法でもよい。また、浸漬、スプレーによる噴射後、例えば表面に乾燥加熱ガスを吹きつけたり、鋼板を約 100 °C 以下に加熱すれば、より薄い溶液でも水分の蒸発により濃縮液となり、かつ高温で反応するので効果的に処理することができる。

かくして、酸化膜生成処理を行うことで生成した酸化膜等の組成は ZnO を主体として Fe の酸化物、Zn および Fe の水酸化物で、これらは単体でも混合していても、Al 等の不純物を含んでいてもかまわない。しかし、表面皮膜としての特性からは、表面を均一に覆い、皮膜抵抗が低くなる ZnO 成分の多い酸化膜が望ましい。

ZnO を主体とする酸化膜を生成せしめるために、 Zn イオンの補給剤として $Zn(NO_3)_2$ 100 ~ 600 g/l とすることで、酸化剤水溶液の pH が 4 以下であればめっき層表面の活性化に寄与し、 ZnO を生成せしめるための Zn イオンの供給ができる。

$Zn(NO_3)_2$ の下限を 100 g/l としたのはそれ未満では合金層表面の Zn イオンとして不十分で酸化膜を生成す

5 ることができなくなるためである。また、その上限を
600 g/lとしたのはそれを超えると皮膜が多く生成
しすぎて、抵抗が大きくなり、溶接時の電極チップとの
抵抗発熱により、電極チップ径の拡大による溶接性劣化
の原因になるからである。

10 処理浴にはめっき中のFeやZn、不純物としてのMn, Al,
P, Si等が溶け出すことがある。これらの中でZnイオン
をあらかじめ浴中に添加しておくとZnイオンをめっき層
中から溶かして供給する必要がなくなり、より短時間で
ZnO の析出が起こるので好ましい。なお、他の不純物の
溶出はできるだけ少量に抑制することが望ましい。特に、
15 Feは1 g/lを超えて含有すると表面にFeの酸化物、水
酸化物が生成して表面が黄変し、鋼板表面の商品品位を
悪化させるとともに、Feの酸化物、水酸化物が抵抗皮膜
となり、スポット溶接チップ寿命が低下する。従って、
本発明ではFeイオン濃度を規定するものではないが、で
きるだけ低くすることが望ましい。

20 ZnO を主体とする酸化膜を生成せしめるために、鋼板
を $Zn(NO_3)_2$ 100 ~ 600 g/l と HN_3 10 ~ 100
g/l を含有する酸化剤水溶液に浴温 30 ~ 80 °C で、
0.2 ~ 10 秒間接触をさせることにより、酸化膜生成処
理を行うことができる。

25 処理浴温を 30 ~ 80 °C とし、下限を 30 °C としたのは、めっき表面のZnイオンの酸化を容易にするためであ
り、それ未満では反応速度が遅く、表面皮膜を得にくい

ためである。また、上限を 80 °C としたのは、反応が進行しすぎて、過度に酸化皮膜が発生し、溶接性を悪くするためである。もっとも、温度が 80 °C を超えても接触時間は短くすればよいが、時間を短くしたときの温度を 5 高温に制御することが困難なため、温度は 80 °C 以下とするのが望ましい。

そのために、ライン速度との兼ね合いにもよるが、浸漬またはスプレー等の接触処理時間を 0.2 ~ 10 秒としたのは、0.2 秒未満では酸化膜生成処理が不十分で、溶接性が向上しないためであり、10 秒を超えて処理しても酸化膜の生成は多くなりすぎて、溶接性を悪くするためである。
10

また、第 2 の方法としては、例えば、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 400 g / l, HNO_3 : 1 g / l の水溶液中で、亜鉛系めっき鋼板を陰極として、電流密度 1 ~ 20 A / dm²、処理時間 0.5 ~ 10 秒で溶接性に優れた酸化物を生成せしめることができる。
15

更に第 3 の方法としては、溶融めっき、電気めっき或いは蒸着めっき後、合金化処理、酸化膜生成処理を行うことで、ZnO を主体とする酸化膜を確実に生成することができる。その具体的な方法としては、例えば合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する合金化炉を、板温が 300 ~ 600 °C になるように調整し、該炉中を表面まで合金化が完了する速度で通過させ、続いて雰囲気の露点を確保するために気水ノズルで水と空気を噴射する気水処理
20
25

5

することで効果的に酸化膜生成反応を行わせることもできる。さらに、ライン外で溶融めっき、電気めっきあるいは蒸着めっき後、合金化処理、酸化膜生成処理を行うことで、ZnO を主体とする酸化膜を確実に生成させることがきる。その方法も、前記の方法に類似の方法を採れば、ZnO を主体とする酸化膜生成反応を確実にかつ効果的に行うことができる。

10

なお、酸化膜生成処理は上記の気水処理の他に、蒸気をめっき表面に噴射してZnO を主体とする酸化膜を生成させたり、ライン外で、露点を酸化雰囲気に調整した加熱炉で熱処理を行ってZnO を主体とする酸化膜を生成させる等、いずれの方法を探ってもよい。

15

このようにして亜鉛系めっき鋼板の表面に溶接性に優れた酸化物としてZnO 主体酸化物を30～3000mg/m²生成せしめ、その上層に下記の如くプレス性、化成処理性に優れた酸化物よりなる皮膜を生成せしめることができる。

20

プレスの潤滑性を付与するには、原則として、本発明に係る第2の側面による方法に従えばよい。

25

即ち、表面にMn, Mo, Co, Ni, Ca, W, V, Ti, Al, P, Bの1種または2種以上からなる酸化物系皮膜を形成すれば良い。この酸化物皮膜はクロメート皮膜と同様ガラス状の皮膜となり、プレス時にめっきのダイスへのかじりを抑制し、摺動性を良好とする。さらに、化成処理液には溶解するため、クロメート皮膜と異なり、化成

処理皮膜を形成することができ、また化成処理皮膜の成分でもあるため、化成処理液に溶け出しても悪影響はない。2種以上併用する場合の好ましい態様としては、リン酸化物とZn酸化物をそれぞれ1～500mg/m²（P又はZnとして）含有する皮膜を形成させたものが挙げられる。

5 酸化物皮膜の構造は明確ではないが、Mn-O結合、その他金属-O結合、P-O結合、B-O結合、Ti-O結合、Al-O結合からなるネットワークが主体で、部分的に-OH, CO₃基等が、さらにはめっきから供給される金属が置換したアモルファス状の巨大分子構造であろうと推定される。

10 また、この皮膜は酸化物皮膜のため、油による洗浄工程や、脱油工程でも溶解しないので、潤滑性能の低下や、他の工程に負荷を与えない。

15 所望により酸化物皮膜の密着性、成膜性を向上させるためにコロイダルSiO₂、コロイダルTiO₂、コロイダルAl₂O₃の1種又は2種以上500mg/m²以下（SiO₂, TiO₂, Al₂O₃として）を混入してもよい。かくして、酸化物の皮膜構造が均一化し、成膜性も向上し、プレス成形性が良好になり、又化成処理性をも向上することができる。

20 このような酸化物皮膜は、亜鉛系めっき鋼板をMn, Mo, Co, Ni, Ca, V, W, Ti, Al等の金属イオンを少くとも1種と、P又はBを含む酸素酸のうちの少くとも1種を含有するpH5以下の水溶液中へ浸漬するか、水溶液を散布するか、又は水溶液中で陰極電解処理することによ

り確実に生成させることができる。このときに前記の如きめっき金属の亜鉛、亜鉛合金めっきの場合は、亜鉛と合金元素（金属）、水溶液中の不純物等がその他の酸化物として混入する。

5 次に、本発明の皮膜量範囲について述べる。

酸化物の皮膜量はプレス性を良好とするには、金属として 1 mg/m^2 以上あればよいが、皮膜量が 500 mg/m^2 を越えると化成処理皮膜の形成が不十分となる。ゆえに、酸化物の適正な皮膜量は、金属として $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ である。2種以上使用するときは、それぞれを上記の範囲内で選択すればよい。

10 次にコロイダル SiO_2 、コロイダル TiO_2 、コロイダル Al_2O_3 の1種又は2種以上の合計量としては 500 mg/m^2 以下 (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 として)、好ましくは 200 mg/m^2 以下がよく、 500 mg/m^2 超になると化成処理性が劣化することがある。下限は 1 mg/m^2 で十分である。

15 次に上記のごとき酸化物皮膜生成の処理浴について述べる。金属イオンとしては、Mnは過マンガン酸塩 (MnO_4^-) の形態で建浴することが工業的に有利であり、 MnO_4^- イオンの酸化力をを利用して亜鉛の溶解を促進できる利点もある。Mo, W, Vはそれぞれモリブデン酸塩 (MoO_4^{2-}), タングステン酸塩 (WO_4^{2-})、バナジン酸塩 (VO_4^{3-}) あるいはそのポリ塩の形態で安定に建浴できる。Ti, AlはpH 2以下の酸性中で溶解できる。これら金属イオンの

濃度は 1 g/l 以上溶解限まで適用できる。P, B の酸素酸はそれぞれリン酸、ホウ酸あるいは及びその塩として適用する。溶液の pH は 5 以下が好ましく、5 を越えると事実上反応は進行しない。溶液の pH はリン酸、ホウ酸で調整してもよいが、皮膜形成に与からない酸、例えば硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、過塩素酸を加えて調整することは皮膜量と皮膜成分比を独立に制御する手段として有利である。

SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 としては、それぞれコロイド微粒子水溶液、ケイフッ化カリウム、チタンフッ化カリウム等を固体として $1 \sim 60 \text{ g/l}$ 添加することができる。

皮膜形成反応は自己不働態型、即ち酸化亜鉛層の全ての表面が皮膜されれば自動的に反応は完結する。処理時間は反応が速いものでは 0.1 秒で被覆が終了し、一般的には 1 分以内で十分である。処理液の温度は常温から 80°C まで容易に処理できる。皮膜形成反応は酸化亜鉛層の溶解で開始するが、直ちに界面の pH が上昇して、上層酸化物ないし水酸化物層が析出被覆するので反応が停止し、ほとんどの下層酸化亜鉛層は残存し、2 層皮膜が形成されることになる。フリー酸濃度の増加、即ち pH の低下は皮膜量を増大させる。またスプレー処理、コーティング処理等によって亜鉛系めっき鋼板表面に供給する水膜の厚さを調整し、pH 上昇を早める方法も皮膜量制御に有効である。

陰極電解処理は界面の pH 上昇を促進し、また皮膜量を

増大させる効果がある。印加電流密度は $10\text{ A}/\text{dm}^2$ 以下で十分である。 $10\text{ A}/\text{dm}^2$ を越えると、金属が析出しやすくなり、潤滑性能が劣化するか、あるいは皮膜量が短時間処理でも $500\text{ mg}/\text{m}^2$ を越えるので好ましくない。

以下実施例及び比較例をもって本発明を説明するが勿論本発明はこれらにより限定されるものではない。

先ず第一に使用しためっき鋼板の種類化成処理性、プレス成形性、酸化物の測定、溶接性及びZnO 皮膜の測定についてまとめて以下に述べる。

(1) めっき鋼板の種類 : AS : 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe : 10%, Al : 0.25%, 残Zn), EG : 電気亜鉛めっき鋼板、 GI : 溶融亜鉛めっき鋼板 (Al : 0.3%, Fe : 0.8%, Pb : 0.1%, 残Zn), HA : 半合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe : 5%, Al : 0.3%, 残Zn)、 鋼板厚はいずれも 0.8 mm の普通鋼。

Zn/Zn-Cr : 下層 Cr 10% 含有亜鉛合金めっき、上層亜鉛 $2\text{ g}/\text{m}^2$

(2) 化成処理性

化成処理液には SD5000 (日本ペイント社製) を用い、処方どおり脱脂、表面調整を行った後化成処理を行った。化成処理皮膜の判定は、SEM(2次電子線像) により、均一に皮膜が形成されているものは○、部分的に皮膜形成しているものは△、皮膜が形成されていないものは×と判定した。

(3) プレス成形性 (摩擦係数)

サンプルサイズ：17 mm × 300 mm、引張り速度：
500 mm/min、角ビード肩R：1.0 / 3.3 mm、摺動
長：200 mm、塗油：ノックスラスト530F（パー
カー興産社製）40, 1 g/m²の条件で、面圧を100
～600 kgf の間で数点試験を行い、引き抜き加重を
測定し、面圧と引き抜き加重の傾きから摩擦係数を求
めた。

5

(4) 酸化物の測定はGDS(グロー放電分光法) ICAP(イオ
ンプラズマ発光分析法)により行った。

10

(5) 溶接性

溶接条件は下記による。

15

- 1) 加圧力：250 kgf
- 2) 初期加圧時間：40 Hr
- 3) 通電時間：12 Hr
- 4) 保持時間：5 Hr
- 5) 溶接電流：11 kA
- 6) チップ先端径：5.0 φ (円錐台頭型)
- 7) 電極寿命終点判定：溶接電流の85%でのナゲッ
ト径が3.6 mmを確保できる打点数

20

- 8) 電極材質：Cu-Cr (一般に用いられているもの)

溶接は、めっき鋼板の片面を上、他面を下として、
2枚重ね合わせて連続打点数をとった。

(6) ZnO 皮膜の測定

25

5% 沃素メチルアルコール溶液で、めっき層のみ溶解

し、抽出残渣を混合融剤（硼酸1炭酸ナトリウム3）で融解した後、塩酸で溶液化してICPで分析した亜鉛量をZnO量に換算。

実施例I及び比較例I（酸化マンガンの例）

5 本発明の実施例を比較例とともに第1表に挙げる。実施例のNo.1の処理条件は、過マンガン酸カリウム：5.0 g/l、リン酸：1.0 g/l、硫酸3 g/l、炭酸亜鉛：5 g/lの溶液30°Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし7 A/dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。他のものは、過マンガン酸カリウム、リン酸、硫酸、炭酸亜鉛の濃度及び溶液の温度、浸漬時間又は電解量を調整して作成した。第1表に示すことく、本発明法によれば、化成処理性を損なうこと無く、プレス性が比較例に比して格段に向上していることが明らかである。

第 1 表

R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (Top面/ Bottom面) (g/m ²)	処理皮膜		化成 処理性	プレス性 摩擦係数
			皮膜種類	皮膜量 (mg/m ²)		
実 施 例 I	1	EG	20/20	Mn 処理	23(Mn)	○ 0.265
	2	EG	40/40	Mn 処理	7(Mn)	○ 0.387
	3	EG	60/60	Mn 処理	9(Mn)	○ 0.390
	4	EG	60/60	Mn 処理	24(Mn)	○ 0.274
	5	EG	60/60	Mn 処理	40(Mn)	○ 0.286
	6	EG	60/60	Mn 処理	87(Mn)	○ 0.342
	7	EG	60/60	Mn 処理	130(Mn)	○ 0.351
	8	AS	60/60	Mn 処理	453(Mn)	○ 0.363
	9	AS	30/60	Mn 処理	130(Mn)	○ 0.305
	10	AS	45/45	Mn 処理	54(Mn)	○ 0.259
	11	AS	60/60	Mn 処理	28(Mn)	○ 0.261
	12	GI	90/90	Mn 処理	32(Mn)	○ 0.287
	13	GI	120/120	Mn 処理	34(Mn)	○ 0.287
	14	HA	60/60	Mn 処理	29(Mn)	○ 0.290
	15	HA	100/100	Mn 処理	34(Mn)	○ 0.278
比 較 例 I	1	EG	20/20	無 処理	-	○ 1.895
	2	EG	60/60	Mn 処理	640(Mn)	△ 0.307
	3	EG	60/60	電解 クロメート	23(Cr)	✗ 0.364
	4	AS	60/60	無 処理	-	○ 0.764
	5	AS	45/45	Mn 処理	880(Mn)	△ 0.356
	6	CR	0/0	無 処理	-	○ 0.536
	7	HA	60/60	無 処理	-	○ 1.435
	8	GI	120/120	無 処理	-	○ 1.510

註* : カッコ内は測定した元素を表わす。

実施例Ⅱ及び比較例Ⅱ（Moの場合）

本発明の実施例を比較例とともに第2表に挙げる。実施例のNo.1の処理条件は、モリブデン酸アンモニウム：50 g/l、リン酸：10 g/lの溶液30°Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし7 A/dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。他のものは、モリブデン酸アンモニウム、リン酸の濃度、さらには一部には硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、浸漬時間、電解量を調整して作成した。第2表に示すごとく、本発明法によれば、化成処理性を損なうこと無く、プレス性が比較例に比して格段に向上していることがわかる。

15

20

25

第 2 表

	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (Top面/ Bottom面) (g/m ²)	処理皮膜		化成 処理性	プレス性 摩擦係数
				皮膜種類	皮膜量 (mg/m ²)		
実施例	1	EG	20/20	Mo 処理	23(Mo)	○	0.265
	2	EG	40/40	Mo 処理	7(Mo)	○	0.387
	3	EG	60/60	Mo 処理	9(Mo)	○	0.390
	4	EG	60/60	Mo 処理	24(Mo)	○	0.274
	5	EG	60/60	Mo 処理	40(Mo)	○	0.286
	6	EG	60/60	Mo 処理	87(Mo)	○	0.342
	7	EG	60/60	Mo 処理	130(Mo)	○	0.351
	8	AS	60/60	Mo 処理	453(Mo)	○	0.363
	9	AS	30/60	Mo 処理	130(Mo)	○	0.305
	10	AS	45/45	Mo 処理	54(Mo)	○	0.259
	11	AS	60/60	Mo 処理	28(Mo)	○	0.261
	12	GI	90/90	Mo 処理	32(Mo)	○	0.287
	13	GI	120/120	Mo 処理	34(Mo)	○	0.287
	14	HA	60/60	Mo 処理	29(Mo)	○	0.290
	15	HA	100/100	Mo 処理	34(Mo)	○	0.278
比較例	1	EG	20/20	無 処理	—	○	1.895
	2	EG	60/60	Mo 処理	640(Mo)	△	0.307
	3	EG	60/60	電解 クロメート	23(Cr)	×	0.364
	4	AS	60/60	無 処理	—	○	0.764
	5	AS	45/45	Mo 処理	880(Mo)	△	0.356
	6	CR	0/0	無 処理	—	○	0.536
	7	HA	60/60	無 処理	—	○	1.435
	8	GI	120/120	無 処理	—	○	1.510

註：*（ ）は測定元素を表わす。

4 6

実施例Ⅲ及び比較例Ⅲ（Coの場合）

本発明の実施例を比較例とともに第3表に挙げる。実施例のNo.1の処理条件は、硝酸コバルト：200 g/l、硝酸亜鉛：150 g/l、濃硝酸：1 cc/lの溶液30°Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし $7\text{ A}/\text{dm}^2$ で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。他のものは、硝酸コバルト、硝酸亜鉛、硝酸の濃度を調節し、さらには一部はリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。第3表に示すことく、本発明法によれば、化成処理性を損なうこと無く、プレス性が比較例に比して格段に向上していることがわかる。

15

20

25

第3表

R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (Top面/ Bottom面) (g/m ²)	処理皮膜		化成 処理性	プレス性 摩擦係数
			皮膜種類	皮膜量 (mg/m ²)		
実施例	1	EG	20/20	Co 処理	23(Co)	○ 0.265
	2	EG	40/40	Co 処理	7(Co)	○ 0.387
	3	EG	60/60	Co 処理	9(Co)	○ 0.390
	4	EG	60/60	Co 処理	24(Co)	○ 0.274
	5	EG	60/60	Co 処理	40(Co)	○ 0.286
	6	EG	60/60	Co 処理	87(Co)	○ 0.342
	7	EG	60/60	Co 処理	130(Co)	○ 0.351
	8	AS	60/60	Co 処理	453(Co)	○ 0.363
	9	AS	30/60	Co 処理	130(Co)	○ 0.305
	10	AS	45/45	Co 処理	54(Co)	○ 0.259
	11	AS	60/60	Co 処理	28(Co)	○ 0.261
	12	GI	90/90	Co 処理	32(Co)	○ 0.287
	13	GI	120/120	Co 処理	34(Co)	○ 0.287
	14	HA	60/60	Co 処理	29(Co)	○ 0.290
	15	HA	100/100	Co 処理	34(Co)	○ 0.278
比較例	1	EG	20/20	無処理	-	○ 1.895
	2	EG	60/60	Co 処理	640(Co)	△ 0.307
	3	EG	60/60	電解クロメート	23(Cr)	✗ 0.364
	4	AS	60/60	無処理	-	○ 0.764
	5	AS	45/45	Co 処理	880(Co)	△ 0.356
	6	CR	0/0	無処理	-	○ 0.536
	7	HA	60/60	無処理	-	○ 1.435
	8	GI	120/120	無処理	-	○ 1.510

註：*（ ）内は測定した元素を表わす。

実施例IV及び比較例IV（Niの場合）

本発明の実施例を比較例とともに第4表に挙げる。実施例のNo.1の処理条件は、硝酸ニッケル：250g/l、硝酸亜鉛：150g/l、濃硝酸：1cc/lの溶液30°Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし7A/dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。他のものは、硝酸ニッケル、硝酸亜鉛、硝酸の濃度を調節し、さらには一部はリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。第4表に示すごとく、本発明法によれば、化成処理性を損なうこと無く、プレス性が比較例に比して格段に向上していることがわかる。

第 4 表

R U N N _a	めっき 鋼 板	目付け量 (Top面/ Bottom面) (g/m ²)	処理皮膜		化成 処理 性	プレス性 摩擦係数	
			皮膜種類	皮膜量 (mg/m ²)			
実 施 例	1	EG	20/20	Ni 処理	23(Ni)	○	0.265
	2	EG	40/40	Ni 処理	7(Ni)	○	0.387
	3	EG	60/60	Ni 処理	9(Ni)	○	0.390
	4	EG	60/60	Ni 処理	24(Ni)	○	0.274
	5	EG	60/60	Ni 処理	40(Ni)	○	0.286
	6	EG	60/60	Ni 処理	87(Ni)	○	0.342
	7	EG	60/60	Ni 処理	130(Ni)	○	0.351
	8	AS	60/60	Ni 処理	453(Ni)	○	0.363
	9	AS	30/60	Ni 処理	130(Ni)	○	0.305
	10	AS	45/45	Ni 処理	54(Ni)	○	0.259
	11	AS	60/60	Ni 処理	28(Ni)	○	0.261
	12	GI	90/90	Ni 処理	32(Ni)	○	0.287
	13	GI	120/120	Ni 処理	34(Ni)	○	0.287
	14	HA	60/60	Ni 処理	29(Ni)	○	0.290
	15	HA	100/100	Ni 処理	34(Ni)	○	0.278
比 較 例	1	EG	20/20	無 処理	-	○	1.895
	2	EG	60/60	Ni 処理	640(Ni)	△	0.307
	3	EG	60/60	電解 クロメート	23(Cr)	×	0.364
	4	AS	60/60	無 処理	-	○	0.764
	5	AS	45/45	Ni 処理	880(Ni)	△	0.356
	6	CR	0/0	無 処理	-	○	0.536
	7	HA	60/60	無 処理	-	○	1.435
	8	GI	120/120	無 処理	-	○	1.510

註：* () 内は測定した元素を表わす。

50

実施例V及び比較例V(Caの場合)

本発明の実施例を比較例とともに第5表に挙げる。実施例のNo.1の処理条件は、硝酸カルシウム：250g/l、硝酸亜鉛：150g/l、濃硝酸：1cc/lの溶液
5 30°Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし7A/dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。他のものは、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛、硝酸の濃度を調節し、さらには一部はリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。第5表に示すことく、本発明法によれば、化成処理性を損なうこと無く、プレス性が比較例に比して格段に向上していることがわかる。

15

20

25

第 5 表

R U N No.	めっき 鋼 板	目付 け 量 (Top面/ Bottom面) (g/m ²)	処理皮膜		化成 処理性	プレス性 摩擦係数	
			皮膜種類	皮膜量 (mg/m ²)			
実 施 例	1	EG	20/20	Ca 処理	23(Ca)	○	0.265
	2	EG	40/40	Ca 処理	7(Ca)	○	0.387
	3	EG	60/60	Ca 処理	9(Ca)	○	0.390
	4	EG	60/60	Ca 処理	24(Ca)	○	0.274
	5	EG	60/60	Ca 処理	40(Ca)	○	0.286
	6	EG	60/60	Ca 処理	87(Ca)	○	0.342
	7	EG	60/60	Ca 処理	130(Ca)	○	0.351
	8	AS	60/60	Ca 処理	453(Ca)	○	0.363
	9	AS	30/60	Ca 処理	130(Ca)	○	0.305
	10	AS	45/45	Ca 処理	54(Ca)	○	0.259
	11	AS	60/60	Ca 処理	28(Ca)	○	0.261
	12	GI	90/90	Ca 処理	32(Ca)	○	0.287
	13	GI	120/120	Ca 処理	34(Ca)	○	0.287
	14	HA	60/60	Ca 処理	29(Ca)	○	0.290
	15	HA	100/100	Ca 処理	34(Ca)	○	0.278
比 較 例	1	EG	20/20	無 処理	-	○	1.895
	2	EG	60/60	Ca 処理	640(Ca)	△	0.307
	3	EG	60/60	電解 クロメート	23(Cr)	×	0.364
	4	AS	60/60	無 処理	-	○	0.764
	5	AS	45/45	Ca 処理	880(Ca)	△	0.356
	6	CR	0/0	無 処理	-	○	0.536
	7	HA	60/60	無 処理	-	○	1.435
	8	GI	120/120	無 処理	-	○	1.510

註：* () 内は測定した元素を表わす。

5 2

実施例VI及び比較例VI（酸化りんの場合）

本発明において酸化りん又は酸化りん及びホウ酸を用いた場合の実施例と比較例についてそれぞれ第6表(a)及び同(b)に示す。

5

10

15

20

25

第 6 表 (a) (酸化りんの場合)

項 目 RUN No.	めっき 鋼板	目付け量 トップ面/ ボトム面 (g/m ²)	処理皮膜 りん (mg/m ²)	化成 処理性	プレス 成形性	
						(摩擦係数)
実 施	1	EG	20/20	2	○	0.106
	2	EG	40/40	7	○	0.112
	3	EG	60/60	5	○	0.111
	4	EG	60/60	9	○	0.110
	5	EG	60/60	27	○	0.114
	6	EG	60/60	50	○	0.130
例	7	EG	60/60	400	○	0.180
	8	AS	60/60	200	○	0.173
	9	AS	30/60	20	○	0.120
	10	AS	45/45	30	○	0.100
	11	AS	60/60	18	○	0.105
	12	GI	90/90	15	○	0.115
比 較 例	13	GI	120/120	12	○	0.115
	14	HA	60/60	14	○	0.116
	15	HA	100/100	13	○	0.111
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	20	○	0.115
	1	EG	20/20	—	○	0.948
	2	EG	60/60	800	△	0.523
	3	EG	60/60	—	×	0.182
	4	AS	60/60	—	○	0.764
	5	AS	45/45	700	△	0.400
	6	AS	45/45	—	○	0.412
	7	HA	60/60	—	○	0.718
	8	GI	120/120	—	○	0.600
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	無処理	○	0.750

第 6 表 (b) (酸化りんとホウ酸の場合)

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ボトム面) (g/m ²)	酸化物皮膜量 (mg/m ²)		化成 処理性	プレス性 摩擦係数
				P量	B量		
実 施 例	1	EG	20/20	1	15	○	0.106
	2	EG	40/40	490	6	○	0.210
	3	EG	60/60	8	1	○	0.156
	4	EG	60/60	130	30	○	0.161
	5	EG	60/60	31	20	○	0.114
	6	EG	60/60	250	137	○	0.193
	7	EG	60/60	80	143	○	0.158
	8	AS	60/60	180	480	○	0.209
	9	AS	30/60	303	200	○	0.198
	10	AS	45/45	400	5	○	0.195
	11	AS	60/60	30	15	○	0.104
	12	GI	90/90	20	25	○	0.115
	13	GI	120/120	17	13	○	0.116
	14	HA	60/60	18	5	○	0.115
	15	HA	100/100	9	18	○	0.111
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	10	15	○	0.115
比 較 例	1	EG	20/20	無処理		○	0.948
	2	EG	60/60	P量(640mg/m ²)		△	0.523
	3	EG	60/60	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)		×	0.182
	4	AS	60/60	無処理		○	0.768
	5	AS	45/45	B量(880mg/m ²)		△	0.470
	6	HA	60/60	無処理		○	0.718
	7	GI	120/120	"		○	0.755
	8	Zn/Zn-Cr	20/20	"		○	0.750

5 5

実施例VII (Mnの酸化物とその他の酸化物とを併用する場合)

MnとPの酸化物の皮膜を形成させた場合を第7表(a)に、
Mnとホウ酸と所望によりリンの酸化物を用いた場合を第
5 7表(b)に、MnとP, Mo, WまたはVの一種又は二種の酸
化物の皮膜を形成させた場合を第7表(c)に示す。

10

15

20

25

第 7 表 (a)

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (ト,ブ面/ ホム面) (g/m ²)	皮 膜 量		化成 処理性	プレス性 摩擦係数
				Mn 量 (mg/m ²)	P 量 (mg/m ²)		
実 施 例	1	EG	20/20	23	18	○	0.106
	2	EG	40/40	7	10	○	0.155
	3	EG	60/60	9	4	○	0.156
	4	EG	60/60	24	30	○	0.110
	5	EG	60/60	40	33	○	0.114
	6	EG	60/60	87	147	○	0.137
	7	EG	60/60	130	80	○	0.140
	8	AS	60/60	453	792	○	0.145
	9	AS	30/60	130	430	○	0.122
	10	AS	45/45	54	32	○	0.104
	11	AS	60/60	28	10	○	0.104
	12	GI	90/90	32	70	○	0.115
	13	GI	120/120	34	45	○	0.115
	14	HA	60/60	29	30	○	0.116
	15	HA	100/100	34	5	○	0.111
比 較 例	1	EG	20/20	—	50	○	0.758
	2	EG	60/60	無 処 理	—	△	0.120
	3	EG	60/60	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)	—	×	0.182
	4	AS	60/60	47	1300	△	0.140
	5	AS	45/45	55	—	△	0.178
	6	AS	45/45	20	—	○	0.190
	7	HA	60/60	—	150	○	0.574

註：第7表(a)の酸化物皮膜生成条件は、過マンガン酸カリウム：50 g/l、リン酸：10 g/l、硫酸3 g/l、炭酸亜鉛：5 g/lの溶液30°Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし7 A/dm²で

1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥し、又、過マンガニ酸カリウム、リン酸、硫酸、炭酸亜鉛の濃度及び溶液の温度、浸漬時間を調整して生成したものである。第7表(a)に示すごとく、本発明鋼板は、化成処理性を損なうこと無く、プレス性が比較例に比して格段に向上的りること明らかである。

10

15

20

25

第 7 表 (b)

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (トコ面/ ボム面) (g/m ²)	酸 化 物 皮 膜 量 (mg/m ²)			化 成 処 理 性	プレス性 摩擦係数
				Mn 量	P 量	B 量		
実 施 例	1	EG	20/20	23	—	15	○	0.106
	2	EG	40/40	7	—	6	○	0.155
	3	EG	60/60	9	8	3	○	0.156
	4	EG	60/60	24	—	30	○	0.110
	5	EG	60/60	40	31	20	○	0.114
	6	EG	60/60	87	—	137	○	0.137
	7	EG	60/60	130	80	143	○	0.140
	8	AS	60/60	453	—	870	○	0.145
	9	AS	30/60	154	303	200	○	0.122
	10	AS	45/45	28	—	5	○	0.104
	11	AS	60/60	32	30	15	○	0.104
	12	GI	90/90	34	20	25	○	0.115
	13	GI	120/120	29	17	13	○	0.116
	14	HA	60/60	40	18	5	○	0.115
	15	HA	100/100	34	9	18	○	0.111
比 較 例	1	EG	20/20	無 处 理			○	0.948
	2	EG	60/60	Mn量(640mg/m ²)			△	0.154
	3	EG	60/60	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)			×	0.182
	4	AS	60/60	無 处 理			○	0.382
	5	AS	45/45	Mn量(880mg/m ²)			△	0.178
	6	CR	0/0	無 处 理			○	0.268
	7	HA	60/60	"			○	0.718
	8	GI	120/120	"			○	0.755

第 7 表 (c)

実施態様	R U N	めつ き 鋼 板 No.	目付け量 (ト, ブ面/ ホム面) (g/m ²)	酸化物皮膜量*					化成 処理性	プレス性 摩擦係数
				Mn	P	Mo	W	V		
実施例	1	EG	20/20	23	18	5			○	0.106
	2	EG	40/40	7	10		12		○	0.155
	3	EG	60/60	9	4			1	○	0.156
	4	EG	60/60	24	30	8			○	0.110
	5	EG	60/60	40	33		4		○	0.114
	6	EG	60/60	87	147			10	○	0.137
	7	EG	60/60	130	80	33			○	0.140
	8	AS	60/60	453	792	70			○	0.145
	9	AS	30/60	154	430			43	○	0.122
	10	AS	45/45	28	32		7		○	0.104
	11	AS	60/60	32	10			4	○	0.104
	12	GI	90/90	34	70	15			○	0.115
	13	GI	120/120	29	45	3			○	0.115
	14	HA	60/60	40	30	7			○	0.116
	15	HA	100/100	34	5	18			○	0.111
比較例	1	EG	20/20	無処理 Mn量(640mg/m ²)					○	0.948
	2	EG	60/60	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)					△	0.154
	3	EG	60/60						×	0.182
	4	AS	60/60	無処理					○	0.382
	5	AS	45/45	Mn量(880mg/m ²)					△	0.178
	6	CR	0/0	無処理					○	0.268
	7	HA	60/60	"					○	0.718
	8	GI	120/120	"					○	0.755

註* : 酸化皮膜量は、Mn酸化物 : Mn量、リン酸 : P量、Mo酸化物 : Mo量、W酸化物 : W量、V酸化物 : V量でそれぞれ表示。

実施例Ⅷ

次に本発明に係る凝着防止とコロガリ潤滑の両機能の有する無機系被覆層を設けた場合の実施例を比較例とともに第8表に挙げる。

5 尚、破断限界荷重比は下記方法により測定した。

破断限界荷重比

上記ドロービード試験において、引き抜き荷重が急上升する面圧（押え荷重）値を破断面圧とし、

10

$$\text{破断限界荷重比} = \frac{\text{破断面圧}}{\text{引張強さ} \times \text{板幅} \times \text{板厚}}$$

から求めた。

15

また、凝着防止機能皮膜とコロガリ潤滑機能皮膜量は金属量として表示した。なお、めっき素地から溶出して析出した金属量については測定できないので表示していない。

20

25

第 8 表 (a)

実施態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ボム面) (g/m ²)	凝着防止機能 皮 膜 (mg/m ²)	コロガリ潤滑機能 皮 膜 (mg/m ²)	化成処理性	プレス性	
							摩擦係数	破断限界 荷重比
実施	1	EG	20/20	Mo 25, Co 1	P 20	○	0.110	
	2	EG	40/40	Cr 10, Ni 10	P 13	○	0.156	
	3	EG	60/60	Mn 8	P 5	○	0.170	0.92
	4	EG	60/60	下層に Mn 7 表層に Mn 1	下層に P 1 上層に P 4	○	0.149	1.05
	5	EG	60/60	W 40	P 30	○	0.133	
	6	EG	60/60	Ca 8, Mn 10	B25	○	0.140	
	7	EG	60/60	Mn 30	P 10, Si 10	○	0.168	
	8	AS	60/60	Mn 450	P 420, Al 50	○	0.106	
	9	AS	60/60	下層に Mo 150 表層に Mo 50	下層に P 10, B 5 表層に P 100, B 100	○	0.120	1.25
例	10	AS	60/60	Mo 200	P 100, B 100	○	0.130	1.02
	11	AS	30/60	Mn 45, Al 5	P 30	○	0.170	
				Ti 10				
	12	GI	90/90	Ni 10, V 3	B 45, Ti 15	○	0.135	
(a)	13	GI	120/120	Mn 50, W 10	Si 10, Ti 10	○	0.150	
	14	Zn-Ni	20/20	下層に W 8, Co 4 上層に W 2, Co 1	下層 trace 上層に Si 15	○	0.130	1.02
比較	15	Zn/Zn-Cr	20/20	Mn 10, Ca 4	P 6, B 2	○	0.125	
	16	Zn-Mn	20/20	Ni 3, Cr 1	P 5	○	0.165	
例	1	EG	60/60	無 处 理		○	0.760	0.48
	2	EG	60/60	ホットメルト型固体潤滑剤 2g/m ²		△	0.180	
	3	AS	60/60	無 处 理		○	0.610	0.80
	4	AS	60/60	Mo 700 mg/m ² P 600 mg/m ²		△	0.270	
	5	Zn/Zn-Cr	20/20	無 处 理		○	0.750	
	6	Zn-Ni	20/20	"		○	0.500	0.82
	7	Zn-Mn	20/20	"		○	0.650	

第 8 表 (b)

実施 態様	R UN No.	めっき 鋼板	目付け量 (トフ面/ 朴ム面) (g/m ²)	皮膜形成方法		皮膜形成と 皮膜量 (mg/m ²)	化成 処理 性	プレス性 摩擦係数
				処理 条件	処理液組成			
実 施	1	EG	60/60	浸漬 40 °C 3 sec	KMnO ₄ : 50g/l H ₃ PO ₄ : 8g/l H ₂ SO ₄ : 3g/l ZnCO ₃ : 5g/l pH=1.5	Mn : 12 P : 8	○	0.120
	2	EG	60/60	電解 40 °C 2A/dm ² 1 sec	同上	Mn : 48 P : 30	○	0.110
	3	AS	60/60	浸漬 40 °C 30 sec	KMnO ₄ : 50g/l H ₃ PO ₄ : 100g/l NaOHにてpH=3に調整	下層: Mn: 10, P: 5 上層: Mn: 4, P: 20	○	0.165
	4	EG	20/20	浸漬 40 °C 5 sec	(NH ₄) ₂ MoO ₄ : 50g/l H ₃ PO ₄ : 10g/l H ₂ O ₂ : 3g/l H ₂ SO ₄ : 5g/l CoSO ₄ : 20g/l pH=1.2	Mo: 25, Co: 1, P: 20	○	0.110
例 例	5	EG	40/40	電解 40 °C 5A/dm ² 1 sec	Cr ₂ (SO ₄) ₃ : 50g/l Ni(NO ₃) ₂ : 50g/l H ₃ PO ₄ : 15g/l Zn(NO ₃) ₂ : 50g/l HNO ₃ : 1g/l pH=1.8	Cr : 10, Ni : 10, P : 13	○	0.156
	6	EG	60/60	浸漬 40 °C 3 sec	K ₂ WO ₄ : 100g/l H ₃ PO ₄ : 10g/l H ₂ SO ₄ : 5g/l ZnCO ₃ : 10g/l pH=1.2	W : 40, P : 30	○	0.133
(b)	7	EG	60/60	電解 70 °C 8A/dm ² 1 sec	Ca(NO ₃) ₂ : 250g/l KMnO ₄ : 50g/l H ₃ BO ₃ : 30g/l Zn(NO ₃) ₂ : 50g/l H ₂ SO ₄ : 1g/l HNO ₃ : 1g/l pH=2.5	Ca : 8, Mn : 10, B : 25	○	0.140
	8	AS	30/60	浸漬 40 °C 3 sec	KMnO ₄ : 50g/l AlCl ₃ : 10g/l TiCl ₃ : 15g/l H ₃ PO ₄ : 10g/l HCl: 10g/l pH=1.0	Mn : 45, Al: 5, Ti : 10, P : 30	○	0.170

第 8 表 (b) (つづき)

実施態様	R UN No	めっき 鋼板	目付け量 (ト, パ面/ ボム面) (g/m ²)	皮膜形成方法		皮膜形成と 皮膜量 (mg/m ²)	化成処理性	プレス性 摩擦係数
				処理 条件	処理液組成			
実 施	9	GI	90/90	電解 70 °C 8A/dm ² 1 sec	Na_3VO_4 : 30g/l H_3BO_3 : 30g/l TiO_2 コロイド: 10g/l H_2SO_4 : 3g/l pH=1.5	V : 5, B : 15, Ti : 10	○	0.155
	10	AS	60/60	電解 40 °C 5A/dm ² 3 sec	KMnO_4 : 60g/l H_3PO_4 : 20g/l H_2SO_4 : 3g/l SiO_2 コロイド: 10g/l Al_2O_3 コロイド: 10g/l pH=1.5	Mn : 400, P : 360, Al: 20, Si: 20	○	0.133
	11	AS	60/60	浸漬 40 °C 3 sec	KMnO_4 : 60g/l H_3PO_4 : 12g/l H_2SO_4 : 3g/l NaClO_3 : 10g/l pH=1.2	Mn: 250, P: 200	○	0.125
例	12	EG	60/60	浸漬 40 °C 5 sec	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$: 50g/l H_3PO_4 : 10g/l H_2SO_4 : 5g/l NiSO_4 : 20g/l NaNO_2 : 20g/l pH=1.2	Mo : 400, Ni : 20, P : 110	○	0.150
8 (b)	13	EG	60/60	浸漬 40 °C 3 sec	K_2WO_4 : 40g/l H_3PO_4 : 100g/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: 50g/l $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: 20g/l pH=1.8	下層: W:10, Ni:10, P:8 上層: W: 5, Ni: 5, P:30	○	0.145
	14	Zn/Zn-Cr	20/20	浸漬 40 °C 5 sec	KMnO_4 : 50g/l CaF_2 : 20g/l H_3PO_4 : 10g/l H_3BO_3 : 10g/l $\text{HC}\ell$: 1g/l, pH=2.0	Mn : 10, Ca : 4, P : 6, B : 6	○	0.125
比較 例 8 (b)	1 2 3 4	EG EG AS Zn/Zn-Cr	60/60 60/60 60/60 20/20	無処理 ホットメル型固体潤滑剤 2g/m ² 無処理 "			○ △ ○ ○	0.760 0.180 0.610 0.750

6 4

実施例IX (Zn酸化物及びMn酸化物併用による溶接性付与)

Zn酸化物 3～500 mg/m² (Znとして)、Mn酸化物 5
～500 mg/m² (Mnとして)、所望よりホウ酸又はリン
酸1000mg/m²以下 (ホウ素として)、場合によってはそ
の他酸化物からなる皮膜を形成する場合の実施例と比較
例について第9表(a)、第9表(b)及び第9表(c)に示す。

尚、酸化物の測定は、GDS (グロー放電分光法) 又
はICAP (イオンプラズマ発光分析法) により行った。

10

15

20

25

第 9 表 (a)

項 目 RUN No	めっき 鋼板	目付け量 トップ面/ ボトム面 (g/m ²)	処理皮膜		溶接性 (打点数)	化成 処理性	プレス成形性 (摩擦係数)	
			Zn皮膜量 (g/m ²)	Mn皮膜量 (g/m ²)				
実 施	1	EG	20/20	45	23	6000	○	0.133
	2	EG	40/40	10	7	6000	○	0.194
	3	EG	60/60	5	9	6000	○	0.195
	4	EG	60/60	15	24	6000	○	0.137
	5	EG	60/60	28	40	6000	○	0.143
例	6	EG	60/60	181	87	6000	○	0.174
	7	EG	60/60	95	130	6000	○	0.182
	8	AS	60/60	460	453	6000	○	0.182
	9	AS	30/60	300	130	6000	○	0.153
	10	AS	45/45	47	154	6000	○	0.130
(a)	11	AS	60/60	24	28	6000	○	0.131
	12	GI	90/90	30	32	6000	○	0.144
	13	GI	120/120	31	34	6000	○	0.144
	14	HA	60/60	28	29	6000	○	0.145
	15	HA	100/100	30	34	6000	○	0.139
比 較 例	1	EG	20/20	40	—	6000	○	0.948
	2	EG	60/60	550	640	2000	△	0.154
	3	EG	60/60	—	23(Cr)	6000	×	0.182
	4	AS	60/60	105	—	6000	○	0.764
	5	AS	45/45	—	880	500	△	0.178
	6	AS	45/45	210	—	6000	○	0.870
	7	HA	60/60	110	—	6000	○	0.718
	8	GI	120/120	315	—	6000	○	0.755

第 9 表 (b)

項目 RUN No.	めっき 鋼板	目付け量 トップ面/ ボトム面 (g/m ²)	処理皮膜		
			Zn皮膜量 (mg/m ²)	Mn皮膜量 (mg/m ²)	P皮膜量 (mg/m ²)
実施例	1	EG	20/20	45	23
	2	EG	40/40	10	7
	3	EG	60/60	5	9
	4	EG	60/60	20	24
	5	EG	60/60	30	40
	6	EG	60/60	180	87
	7	EG	60/60	95	130
	8	AS	60/60	470	453
	9	AS	30/60	300	130
	10	AS	45/45	250	54
	11	AS	60/60	50	28
	12	GI	90/90	50	32
	9	GI	120/120	50	34
	(b) 14	HA	60/60	50	29
	15	HA	100/100	50	34
比較例	比 1	EG	20/20	50	—
	2	EG	20/60	<1	64
	3	EG	60/60	電解 クローム	23(Cr)
	4	AS	60/60	800	700
	5	AS	45/45	50	880
	6	AS	45/45	300	—
	9	HA	60/60	100	—
	(b) 8	GI	120/120	—	—

第 9 表 (b) (つづき)

実施	RUN No.	項目 化成処理性	プレス成形性 (摩擦係数)	溶接性 (打点数)
実施例	1	○	0.106	6000
	2	○○	0.155	6000
	3	○○	0.155	6000
	4	○○	0.110	6000
	5	○○	0.114	6000
	6	○○	0.140	6000
	7	○○	0.146	6000
	8	○○	0.147	6000
	9	○○	0.120	6000
	10	○○○	0.100	6000
	11	○○○	0.105	6000
	12	○○○	0.115	6000
	9	○○○	0.115	6000
	(b) 14	○○○	0.116	6000
	15	○○○	0.111	6000
比較例	1	○	0.948	6000
	2	○	0.154	500
	3	×	0.182	6000
	4	△	0.200	1000
	5	△	0.178	4000
	6	△	0.382	1000
	9	○○○	0.718	6000
	(b) 8	○○○	0.755	500

第 9 表 (c)

実施例	RUN No	項目 めっき 鋼板	目付け量 トップ面/ ボトム面 (g/m ²)	処理皮膜			
				Zn 皮膜量 (mg/m ²)	Mn 皮膜量 (mg/m ²)	ホウ酸 (mg/m ²)	りん酸 (mg/m ²)
実施例	1	EG	20/20	45	23	10	—
	2	EG	40/40	3	7	5	—
	3	EG	60/60	5	9	2	5
	4	EG	60/60	15	24	5	9
	5	EG	60/60	28	40	10	27
	6	EG	60/60	181	87	100	—
	7	EG	60/60	95	130	150	400
	8	AS	60/60	460	453	300	200
	9	AS	30/60	300	130	70	20
	10	AS	45/45	47	154	15	—
比較例	11	AS	60/60	24	28	10	18
	12	GI	90/90	30	32	12	15
	9	GI	120/120	31	34	8	12
	(a) 14	HA	60/60	28	29	9	14
	15	HA	100/100	30	34	10	13
(a)	1	EG	20/20	40	—	—	—
	2	EG	20/60	—	640	830	—
	3	EG	60/60	電解 クロメート	23(Cr)	—	—
	4	AS	60/60	105	—	—	—
	5	AS	45/45	—	880	540	700
	6	AS	45/45	210	—	—	—
	7	HA	60/60	110	—	—	—
	8	GI	120/120	—	50	13	10

第 9 表 (c) (つづき)

実施	項 目 RUN No.	溶接性 (打点数)	化成処理性	プレス成形性 (摩擦係数)
実施例	1	6000	○	0.106
	2	6000	○	0.155
	3	6000	○	0.155
	4	6000	○	0.110
	5	6000	○	0.114
	6	6000	○	0.140
	7	6000	○	0.146
	8	6000	○	0.147
	9	6000	○	0.120
	10	6000	○	0.100
	11	6000	○	0.105
	12	6000	○	0.115
	13	6000	○	0.115
	(b) 14	6000	○	0.116
	15	6000	○	0.111
比較例	1	6000	○	0.948
	2	500	△	0.154
	3	6000	×	0.182
	4	6000	○	0.764
	5	500	△	0.178
	6	6000	○	0.412
	7	6000	○	0.718
	(b) 8	500	○	0.130

実施例 10

亜鉛系めっき鋼板表面にZnO量で30～3000mg/m²の酸化物、その上層にMn酸化物、P酸化物、Mo酸化物、Co酸化物、Ni酸化物、Ca酸化物、W酸化物、V酸化物あるいはホウ酸の1種または2種以上を1～500mg/m²（酸化物中の金属量として）を被覆する場合の実施例について、比較例と共に第10表(a)～第10表(t)に示す。

尚、ZnO皮膜処理条件は下記のいずれか一つによった。

・浸漬：Zn(NO₃)₂・6H₂O：400g/l、HNO₃：70g/lの50°C水溶液中に1～10秒間亜鉛系めっき鋼板を浸漬してZnO皮膜を生成せしめた。

・電解：Zn(NO₃)₂・6H₂O：400g/l、HNO₃：1g/l水溶液中で亜鉛系めっき鋼板を陰極として電流密度7A/dm²、1～7秒電解によりZnO皮膜を生成せしめた。

・気水噴霧：合金化処理後の亜鉛系めっき鋼板(500°C)表面に80～125l/minの霧化水を噴射してZnO皮膜を生成した。

上層酸化膜生成条件は下記の通りである。

・Mn酸化物生成は過マンガン酸カリウム：50g/l、リン酸10g/l、硫酸3g/l、炭酸亜鉛：5g/lの溶液(30°C)に被処理鋼板を浸漬するかまたは該鋼板を陰極とし、Pt電極を陽極として7A/dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。

・P酸化物生成は、リン酸カリウム50g/l、リン酸

10 g / l の水溶液中に亜鉛系めっき鋼板を浸漬するかまたは該鋼板を陰極または陽極として、電解処理(5 ~ 10 A / dm²、1 ~ 1.5 秒)した。

5 · Mo酸化物生成はモリブデン酸アンモニウム：50 g / l、リン酸：10 g / l の溶液(30 °C)に被処理鋼板を浸漬するかまたは該鋼板を陰極、Pt電極を陽極にして7 A / dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。モリブデン酸アンモニウム、リン酸の濃度、さらには一部には硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、浸漬時間、電解量を調整して作成した。

10 · Co酸化物生成は硝酸コバルト：200 g / l、硝酸亜鉛：150 g / l、濃硝酸：1 cc / l の溶液30 °Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし、7 A / dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。硝酸コバルト、硝酸亜鉛、硝酸の濃度を調節し、さらには一部にはリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。

15 · Ni酸化物生成は硝酸ニッケル：250 g / l、硝酸亜鉛：150 g / l、濃硝酸1 cc / l の溶液30 °Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし、7 A / dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。硝酸ニッケル、硝酸亜鉛、硝酸の濃度を調節し、さらには一部にはリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。

20 · Ca酸化物生成は硝酸カルシウム：25.0 g / l、濃硝

酸：1 cc/l の溶液 30 °C で被処理鋼板を陰極として、
Pt電極を陽極にし、7 A/dm² で 1.5 秒電解を行った
後、水洗、乾燥した。硝酸カルシウム、硝酸の濃度を
調節し、さらには一部にはリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の
添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。
5

W酸化物生成は、タンゲステン酸アンモニウム：20
g/l、リン酸：10 g/l の溶液（30 °C）に被処
理鋼板を浸漬するかまたは該鋼板を陰極として、Pt電
極を陽極にし、7 A/dm² で 1.5 秒電解を行った後、
水洗、乾燥した。タンゲステン酸アンモニウム、リン
酸の濃度を調節し、さらには一部には硫酸、炭酸亜鉛
の添加を行い、溶液の温度、浸漬時間、電解量を調整
して作成した。
10

V酸化物生成はバナジン酸アンモニウム：30 g/l、
15 リン酸：10 g/l の水溶液（30 °C）中で被処理鋼
板を陰極として、Pt電極を陽極にし、7 A/dm² で
1.5 秒電解を行った後、水洗、乾燥した。バナジン酸
アンモニウム、リン酸の濃度、さらには一部には硫酸、
炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解時間、電解
量を調整して作成した。
20

ホウ素酸化物生成はホウ酸：50 g/l からなる水溶
液中で、亜鉛系めっき鋼板を陰極として 7 A/dm²、
25 1.5 秒～7 秒の電解条件で電解した。

Zn酸化物生成は硝酸亜鉛 100～800 g/l、リ
ン酸 5～60 g/l を加えた水溶液中で、めっき鋼板

7 3

を陰極または陽極として電解処理（5～10 A/dm²、
1.0～1.5秒）するかまたは浸漬処理して酸化物皮膜
を生成せしめた。

混合酸化物皮膜の生成においては、上記それぞれの
5 金属塩あるいは酸を添加混合した浴を作成して行った。

10

15

20

25

第 10 表 (a)

1) 上層 Mn 酸化物の例

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (ト面/ 朴面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		Mn皮膜量* (g/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

*元素Mn量を表わす。

第 10 表 (a) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (b)

2) 上層P酸化物の例

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (トガ面/ ぶら面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		P皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

*元素P量を表わす。

第 10 表 (b) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○○	0.143	6000 <
	6	○○	0.171	6000 <
	7	○○○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○○	0.130	6000 <
	11	○○	0.131	6000 <
	12	○○○	0.144	6000 <
	13	○○○	0.144	6000 <
	14	○○○	0.145	6000 <
	15	○○○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○○	0.268	500
	7	○○○	0.717	6000 <
	8	○○○	0.755	6000 <
	9	○○○	0.770	500

第 10 表 (c)

3) 上層 Mo 酸化物の例

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (トガ面/ まく面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		Mo 皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素Mo 量を表わす。

第 10 表 (c) (つづき)

実 施 態 様	R U N No.	化成処理性	プレス性	溶接性
			摩擦係数	
実 施 例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○○	0.137	6000 <
	5	○○○	0.143	6000 <
	6	○○○○	0.171	6000 <
	7	○○○○○	0.176	6000 <
	8	○○○○○○	0.182	6000 <
	9	○○○○○○○	0.153	6000 <
	10	○○○○○○○○	0.130	6000 <
	11	○○○○○○○○○	0.131	6000 <
	12	○○○○○○○○○○	0.144	6000 <
	13	○○○○○○○○○○○	0.144	6000 <
	14	○○○○○○○○○○○○	0.145	6000 <
	15	○○○○○○○○○○○○○	0.139	6000 <
	16	○○○○○○○○○○○○○○	0.130	6000 <
比 較 例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (d)

4) 上層 Co 酸化物の例

実施態様	R UN N _a	めっき 鋼板	目付け量 (ト面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		Co 皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比較例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素Co 量を表わす。

第 10 表 (d) (つづき)

実 施 態 様	R U N N _a	化成処理性	プレス性	溶接性
			摩擦係数	
実 施 例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (e)

4) 上層 Ni 酸化物の例

実施 態様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (ト/面/ 赤面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		Ni 皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素Ni 量を表わす。

第 10 表 (e) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.145	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (f)

4) 上層 Ca 酸化物の例

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (トア面/ ホル面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		3) Ca 皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	(b) 9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素Ca量を表わす。

第 10 表 (f) (つづき)

実施様	R U N No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実 施 例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (g)

7) 上層W酸化物の例

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (トガ面/ ぶた面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		W皮膜量* (g/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素W量を表わす。

第 10 表 (g) (つづき)

実施態様	R U N No.	化成処理性	プレス性		溶接性
			摩擦係数		
実施例	1	○	0.133	6000 <	
	2	○	0.194	6000 <	
	3	○	0.195	6000 <	
	4	○	0.137	6000 <	
	5	○	0.143	6000 <	
	6	○	0.171	6000 <	
	7	○	0.176	6000 <	
	8	○	0.182	6000 <	
	9	○	0.153	6000 <	
	10	○	0.130	6000 <	
	11	○	0.131	6000 <	
	12	○	0.144	6000 <	
	13	○	0.144	6000 <	
	14	○	0.145	6000 <	
	15	○	0.139	6000 <	
	16	○	0.130	6000 <	
比較例	1	○	0.948	6000 <	
	2	△	0.154	500	
	3	×	0.182	6000 <	
	4	○	0.382	6000 <	
	5	△	0.178	6000 <	
	6	○	0.268	500	
	7	○	0.717	6000 <	
	8	○	0.755	6000 <	
	9	○	0.770	500	

第 10 表 (b)

8) 上層V酸化物の例

実施態様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (トフ面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		V皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比較例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素V量を表わす。

第 10 表 (b) (つづき)

実施 態様	R U N No.	化成処理性	プレス性	溶接性
			摩擦係数	
実 施 例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.145	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (i)

9) 上層ホウ酸化物の例

実施態様	R UN No.	めっき 鋼板	目付け量 (トフ面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		ホウ酸皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比較例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素B量を表わす。

第 10 表 (i) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.145	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (j)

9a) 上層Zn酸化物-P酸化物の例

実 施 態 様	R U N No	めっき 鋼 板	目付け量 トップ面/ ボトム面 (g/m ²)	ZnO 皮膜 処理条件		酸化物皮膜量 (mg/m ²)	
				処理法	付着量 mg/m ²	Zn 量	P 量
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	1
	2	EG	40/40	電解	100	1	5
	3	EG	60/60	"	300	7	8
	4	EG	60/60	"	500	24	70
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	131
	6	EG	60/60	"	1000	87	90
	7	EG	60/60	"	1100	130	480
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	200
	9	AS	30/60	"	3000	154	303
	10	AS	45/45	"	2000	328	500
	11	AS	60/60	"	2200	432	30
	12	GI	90/90	電解	1200	34	220
	13	GI	120/120	"	1500	29	17
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	40	18
	15	HA	100/100	"	700	34	9
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	60	40	40
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	無処理	
	2	EG	60/60	-	-	ZnO量(640mg/m ²)	
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)	
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理	
	5	AS	45/45	"	700	ZnO量(880mg/m ²)	
	6	HA	60/60	"	1200	"	
	7	GI	120/120	浸漬	350	"	
	8	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	"	

* 元素Zn又はP量を表わす。

第 10 表 (j) (つづき)

実施態様	R U N No.	化成処理法	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.125	6000 <
	3	○	0.120	6000 <
	4	○	0.150	6000 <
	5	○	0.160	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.180	6000 <
	8	○	0.193	6000 <
	9	○	0.172	6000 <
	10	○	0.210	6000 <
	11	○	0.201	6000 <
	12	○	0.172	6000 <
	13	○	0.116	6000 <
	14	○	0.115	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.115	6000 <
比較例	1	○	0.948	500
	2	△	0.560	6000 <
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.768	1000
	5	△	0.600	6000 <
	6	○	0.718	6000 <
	7	○	0.755	6000 <
	8	○	0.750	500

第 10 表 (k)

10) 上層 Mn 酸化物 - P 酸化物の例

実施態様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ぶた面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)	
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn量	P量
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	1
	2	EG	40/40	電解	100	1	5
	3	EG	60/60	"	300	7	8
	4	EG	60/60	"	500	24	70
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	131
	6	EG	60/60	"	1000	87	90
	7	EG	60/60	"	1100	130	280
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	10
	9	AS	30/60	"	3000	154	303
	10	AS	45/45	"	2000	328	3
	11	AS	60/60	"	2200	432	30
	12	GI	90/90	電解	1200	34	220
	13	GI	120/120	"	1500	29	17
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	240	18
	15	HA	100/100	"	700	34	9
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	21	10
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	無処理	
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)	
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)	
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理	
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)	
	6	AS	30/30	-	-	無処理	
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"	
	8	GI	120/120	浸漬	350	"	
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-	

* 元素Mn又はP量を表わす。

第 10 表 (k) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.116	6000 <
	14	○	0.115	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (ℓ)
11) 上層 Mn 酸化物一ホウ酸の例

実施態様 RUN No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ぶら面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)		
			処理法	付着量 mg/m ²	Mn量	B量	
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	15
	2	EG	40/40	電解	100	1	6
	3	EG	60/60	"	300	7	1
	4	EG	60/60	"	500	24	230
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	20
	6	EG	60/60	"	1000	87	137
	7	EG	60/60	"	1100	130	143
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	3
	9	AS	30/60	"	3000	154	200
	10	AS	45/45	"	2000	328	5
	11	AS	60/60	"	2200	432	15
	12	GI	90/90	電解	1200	34	325
	13	GI	120/120	"	1500	29	13
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	240	5
	15	HA	100/100	"	700	34	18
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	21	10
比較例	1	EG	20/20	電解	300	無処理	
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)	
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)	
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理	
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)	
	6	AS	30/30	-	-	無処理	
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"	
	8	GI	120/120	浸漬	350	"	
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-	

* 元素Mn又はB量を表わす。

第 10 表 (ℓ) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.116	6000 <
	14	○	0.115	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (ii)

12) 上層Mn酸化物-P酸化物-Mo酸化物の例

実施態様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (ト,フ面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)		
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn	P	Mo
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	18	1
	2	EG	40/40	電解	100	1	10	5
	3	EG	60/60	"	300	7	1	80
	4	EG	60/60	"	500	24	230	8
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	33	35
	6	EG	60/60	"	1000	87	147	200
	7	EG	60/60	"	1100	130	80	333
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	2	3
	9	AS	30/60	"	3000	14	5	380
	10	AS	45/45	"	2000	28	32	270
	11	AS	60/60	"	2200	132	310	50
	12	GI	90/90	電解	1200	34	170	215
	13	GI	120/120	"	1500	29	45	3
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	240	30	7
	15	HA	100/100	"	700	34	5	118
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	30	10	5
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	無処理		
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)		
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)		
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理		
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)		
	6	AS	30/30	-	-	無処理		
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"		
	8	GI	120/120	浸漬	350	"		
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-		

* 元素Mn, P又はMo量を示す。

第 10 表 (回) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.115	6000 <
	14	○	0.116	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

100

第 10 表 (n)

13) 上層Mn酸化物-P酸化物-W酸化物の例

実 施 態 様	R U N No.	めっき 鋼 板	目付け量 (トガ面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)		
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn	P	W
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	18	1
	2	EG	40/40	電解	100	1	10	12
	3	EG	60/60	"	300	7	1	260
	4	EG	60/60	"	500	24	230	120
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	33	4
	6	EG	60/60	"	1000	87	147	200
	7	EG	60/60	"	1100	3	8	480
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	2	5
	9	AS	30/60	"	3000	154	10	330
	10	AS	45/45	"	2000	28	32	7
	11	AS	60/60	"	2200	32	310	80
	12	GI	90/90	電解	1200	34	270	20
	13	GI	120/120	"	1500	29	45	180
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	240	30	50
	15	HA	100/100	"	700	34	5	370
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	30	10	5
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	無処理		
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)		
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)		
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理		
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)		
	6	AS	30/30	-	-	無処理		
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"		
	8	GI	120/120	浸漬	350	"		
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-		

* 元素Mn, P又はW量を表わす。

101

第 10 表 (n) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.115	6000 <
	14	○	0.116	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (o)

14) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - V酸化物の例

実施 態様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)		
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn	P	V
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	18	70
	2	EG	40/40	電解	100	1	10	120
	3	EG	60/60	"	300	7	1	1
	4	EG	60/60	"	500	24	230	180
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	33	210
	6	EG	60/60	"	1000	87	147	43
	7	EG	60/60	"	1100	130	80	280
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	2	10
	9	AS	30/60	"	3000	154	200	5
	10	AS	45/45	"	2000	28	32	380
	11	AS	60/60	"	2200	32	310	4
	12	GI	90/90	電解	1200	1	70	420
	13	GI	120/120	"	1500	29	45	90
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	240	30	100
	15	HA	100/100	"	700	34	5	200
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	30	10	5
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	無処理 Mn量(640mg/m ²)		
	2	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)		
	3	EG	60/60	-	-			
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理 Mn量(880mg/m ²)		
	5	AS	45/45	"	700			
	6	AS	30/30	-	-	無処理		
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200			
	8	GI	120/120	浸漬	350			
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-			

* 元素Mn, P又はV量を表わす。

103

第 10 表 (o) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.115	6000 <
	14	○	0.116	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (P)

14) 上層Mn酸化物-P酸化物-Ca酸化物の例

実施 態様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (トコ面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)		
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn	P	Ca
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	18	1
	2	EG	40/40	電解	100	1	10	120
	3	EG	60/60	"	300	7	1	30
	4	EG	60/60	"	500	24	230	160
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	33	80
	6	EG	60/60	"	1000	87	147	12
	7	EG	60/60	"	1100	130	80	210
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	2	12
	9	AS	30/60	"	3000	1	3	490
	10	AS	45/45	"	2000	28	32	400
	11	AS	60/60	"	2200	32	310	80
	12	GI	90/90	電解	1200	34	70	280
	13	GI	120/120	"	1500	29	45	300
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	240	30	60
	15	HA	100/100	"	700	34	5	50
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	30	10	5
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	無処理		
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)		
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)		
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理		
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)		
	6	AS	30/30	-	-	無処理		
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"		
	8	GI	120/120	浸漬	350	"		
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-		

* 元素Mn, P又はCaを示す。

105

第 10 表 (P) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○○	0.110	6000 <
	5	○○	0.114	6000 <
	6	○○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○○	0.122	6000 <
	10	○○	0.104	6000 <
	11	○○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.115	6000 <
	14	○	0.116	6000 <
	15	○○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○○	0.718	6000 <
	8	○○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (q)

14) 上層Mn酸化物-P酸化物-Co酸化物の例

実施 態様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ボトム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)		
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn	P	Co
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	18	5
	2	EG	40/40	電解	100	1	10	200
	3	EG	60/60	"	300	7	1	100
	4	EG	60/60	"	500	24	230	1
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	33	30
	6	EG	60/60	"	1000	87	147	80
	7	EG	60/60	"	1100	130	80	180
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	470	12
	9	AS	30/60	"	3000	154	200	270
	10	AS	45/45	"	2000	28	32	420
	11	AS	60/60	"	2200	432	310	200
	12	GI	90/90	電解	1200	34	270	310
	13	GI	120/120	"	1500	29	45	490
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	240	30	290
	15	HA	100/100	"	700	34	5	10
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	30	10	5
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	無処理		
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)		
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)		
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理		
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)		
	6	AS	30/30	-	-	無処理		
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"		
	8	GI	120/120	浸漬	350	"		
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-		

* 元素Mn, P又はCo量を表わす。

第 10 表 (d) (つづき)

実施態様	RUN No	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.115	6000 <
	14	○	0.116	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (r)

17) 上層Mn酸化物-P酸化物-Ni酸化物の例

実 施 態 様	R U N N _o	めっき 鋼 板	目付け量 (トガ面/ ぶた面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)		
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn	P	Ni
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23	18	10
	2	EG	40/40	電解	100	1	10	50
	3	EG	60/60	"	300	7	1	490
	4	EG	60/60	"	500	24	230	30
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	33	1
	6	EG	60/60	"	1000	87	147	5
	7	EG	60/60	"	1100	130	80	60
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	483	2	5
	9	AS	30/60	"	3000	154	200	80
	10	AS	45/45	"	2000	28	32	100
	11	AS	60/60	"	2200	32	310	30
	12	GI	90/90	電解	1200	34	270	10
	13	GI	120/120	"	1500	29	45	5
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	40	30	26
	15	HA	100/100	"	700	34	5	50
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	30	10	5
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	無処理		
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)		
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)		
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理		
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)		
	6	AS	30/30	-	-	無処理		
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"		
	8	GI	120/120	浸漬	350	"		
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-		

* 元素Mn, P又はNi量を表わす。

109

第 10 表 (r) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.115	6000 <
	14	○	0.116	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 10 表 (s)

18) 上層Mn酸化物-P酸化物-SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ の1種又は2種以上の例

実 施 態 様	R U N N _a	めっき 鋼 板	目付け量 (トガ面/ ぶた面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量*				
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn	P	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
実 施 例	1	EG	20/20	浸 漬	30	23	18	5	12	1
	2	EG	40/40	電 解	100	1	10			
	3	EG	60/60	"	300	5	4			
	4	EG	60/60	"	500	24	30	8		
	5	EG	60/60	浸 漬	700	240	33		4	
	6	EG	60/60	"	1000	87	147			10
	7	EG	60/60	"	1100	130	80	33		
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453	2	3		
	9	AS	30/60	"	3000	10	430		5	43
	10	AS	45/45	"	2000	28	32	10	7	
	11	AS	60/60	"	2200	34	10	23	1	4
	12	GI	90/90	電 解	1200	329	70	15		
	13	GI	120/120	"	1500	40	45	3		
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	32	30	7	2	1
	15	HA	100/100	"	700	34	5	18		
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電 解	200	30	10	20	3	2
比 較 例	1	EG	20/20	電 解	300	無 処 理				
	2	EG	60/60	-	-	Mn 量(640mg/m ²)				
	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート (金属Cr換算23mg/m ²)				
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無 処 理				
	5	AS	45/45	"	700	Mn 量(880mg/m ²)				
	6	AS	30/30	-	-	無 処 理				
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"				
	8	GI	120/120	浸 漬	350	"				
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-				

* Mn 及び P については元素重量を、SiO₂, TiO₂, 及び Al₂O₃ はそれぞれ酸化物としての重量を表わす。

111

第 10 表 (s) (つづき)

実施態様	RUN No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.115	6000 <
	14	○	0.116	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	×	0.770	500

第 10 表 (t)

19) 上層混合酸化物の例

実施 態様	R U N No.	めっき 鋼板	目付け量 (トフ面/ ホム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量* (mg/m ²)										
				処理法	付着量 mg/m ²	Mn	Mo	W	V	Ni	Ca					
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	10	80	5	5	50	5					
	2	EG	40/40	電解	100											
	3	EG	60/60	"	300											
	4	EG	60/60	"	500											
	5	EG	60/60	浸漬	700	300	20	20	10	50	5					
	6	EG	60/60	"	1000											
	7	EG	60/60	"	1100											
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800											
	9	AS	30/60	"	3000	100	100	100	50	50	5					
	10	AS	45/45	"	2000											
	11	AS	60/60	"	2200											
	12	GI	90/90	電解	1200											
	13	GI	120/120	"	1500	20	20	50	50	5	5					
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800											
	15	HA	100/100	"	700											
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200											
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300											
	2	EG	60/60	-	-											
	3	EG	60/60	-	-											
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000											
	5	AS	45/45	"	700											
	6	AS	30/30	-	-											
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200											
	8	GI	120/120	浸漬	350											
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-											

* 各元素の重量を表わす。

第 10 表 (t) (つづき)

実施態様	RUN No.	酸化物皮膜 mg/m ²						化成 処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
		Co	P	B	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
実施例	1		100	20				○	0.106	6000 <
	2		50					○	0.155	6000 <
	3		20	5				○	0.156	6000 <
	4		20					○	0.110	6000 <
	5		200					○	0.114	6000 <
	6		300					○	0.137	6000 <
	7							○	0.140	6000 <
	8		150	50				○	0.145	6000 <
	9							○	0.122	6000 <
	10		50	100				○	0.104	6000 <
	11		50	30				○	0.104	6000 <
	12			10	30			○	0.115	6000 <
	13					20	5	○	0.115	6000 <
	14	20						○	0.116	6000 <
	15		150					○	0.111	6000 <
	16		100					○	0.130	6000 <
比較例	1							○	0.948	6000 <
	2							△	0.154	500
	3							×	0.182	6000 <
	4							○	0.382	6000 <
	5							△	0.178	6000 <
	6							○	0.268	500
	7							○	0.718	6000 <
	8							○	0.755	6000 <
	9							○	0.770	500

* Co, P及びBについては元素重量、Al₂O₃, TiO₂ 及び SiO₂ は酸化物としての重量を示す。

実施例 1 1

次に本発明に係る亜鉛系めっき鋼板の表面に亜鉛酸化物を生成させ、次いでその上層に、Mn, Mo, Co, Ni, Ca, V, W, Ti, Alを含む金属イオン、P, Bを含む酸素酸のうち1種または2種以上を含有するpH5以下の酸性水溶液を用いて酸化物を含む皮膜を生成させる場合についての実施例を比較例と共に下記第11表に示す。

ZnO 皮膜処理条件は下記の通りである。

10
・ 浸漬 : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 400 g / ℓ、 HN_3 : 70 g / ℓ の 50 °C 水溶液中に 1 ~ 10 秒間亜鉛系めっき鋼板を浸漬して ZnO 皮膜を生成せしめた。

・ 電解 : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 400 g / ℓ、 HN_3 : 1 g / ℓ 水溶液中で亜鉛系めっき鋼板を陰極として電流密度 7 A / dm^2 、 1 ~ 7 秒電解により ZnO 皮膜を生成せしめた。

15
・ 気水噴霧 : 合金化処理後の亜鉛系めっき鋼板 (500 °C) 表面に 80 ~ 125 ℓ / 分の霧化水を噴射して ZnO 皮膜を生成した。

また、上層酸化膜生成条件は下記の通りである。

20
・ Mn酸化物生成は過マンガン酸カリウム : 50 g / ℓ、リン酸 10 g / ℓ、硫酸 3 g / ℓ、炭酸亜鉛 : 5 g / ℓ の溶液 (30 °C) に被処理鋼板を浸漬するかまたは該鋼板を陰極とし、Pt電極を陽極として 7 A / dm^2 で 1.5 秒電解を行った後、水洗、乾燥した。

・ P酸化物生成は、リン酸カリウム 50 g / ℓ、リン酸

10 g / l の水溶液中に亜鉛系めっき鋼板を浸漬するかまたは該鋼板を陰極または陽極として、電解処理(5~10 A / dm²、1~1.5秒)した。

5 · Mo酸化物生成はモリブデン酸アンモニウム：50 g / l、リン酸：10 g / l の溶液(30°C)に被処理鋼板を浸漬するかまたは該鋼板を陰極、Pt電極を陽極にして7 A / dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。モリブデン酸アンモニウム、リン酸の濃度、さらには一部には硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、浸漬時間、電解量を調整して作成した。

10 · Co酸化物生成は硝酸コバルト：200 g / l、硝酸亜鉛：150 g / l、濃硝酸：1 cc / l の溶液30°Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし、7 A / dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。硝酸コバルト、硝酸亜鉛、硝酸の濃度を調節し、さらには一部にはリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。

15 · Ni酸化物生成は硝酸ニッケル：250 g / l、硝酸亜鉛：150 g / l、濃硝酸1 cc / l の溶液30°Cで被処理鋼板を陰極として、Pt電極を陽極にし、7 A / dm²で1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。硝酸ニッケル、硝酸亜鉛、硝酸の濃度を調節し、さらには一部にはリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。

20 · Ca酸化物生成は硝酸カルシウム：250 g / l、濃硝

酸：1cc/lの溶液30°Cで被処理鋼板を陰極として、
Pt電極を陽極にし、7A/dm²で1.5秒電解を行った
後、水洗、乾燥した。硝酸カルシウム、硝酸の濃度を
調節し、さらには一部にはリン酸、硫酸、炭酸亜鉛の
添加を行い、溶液の温度、電解量を調整して作成した。

5

・W酸化物生成はタンゲステン酸アンモニウム：20g
/l、リン酸：10g/lの溶液(30°C)に被処理
鋼板を浸漬するかまたは該鋼板を陰極として、Pt電極
を陽極にし、7A/dm²で1.5秒電解を行った後、水
洗、乾燥した。タンゲステン酸アンモニウム、リン酸
の濃度を調節し、さらには一部には硫酸、炭酸亜鉛の
添加を行い、溶液の温度、浸漬時間、電解量を調整し
て作成した。

10

・V酸化物生成はバナジン酸アンモニウム：30g/l、
15 リン酸：10g/lの水溶液(30°C)中で被処理鋼
板を陰極として、Pt電極を陽極にし、7A/dm²で
1.5秒電解を行った後、水洗、乾燥した。バナジン酸
アンモニウム、リン酸の濃度、さらには一部には硫酸、
炭酸亜鉛の添加を行い、溶液の温度、電解時間、電解
量を調整して作成した。

20

・ホウ素酸化物生成はホウ酸：50g/lからなる水溶
液中で、亜鉛系めっき鋼板を陰極として7A/dm²、
1.5～7秒の電解条件で電解した。

25

混合酸化物皮膜の生成においては、上記それぞれの
金属塩あるいは酸を添加混合した浴を作成して行った。

第 11 表

1) 上層Mn酸化物の例

実 施 態 様	No.	めっき 鋼 板	目付け量 トップ面/ ボトム面 (g/m ²)	ZnO 皮膜 処理条件		Mn皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	.87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素Mn量を表わす。

118

第 11 表 (つづき)
1) 上層Mn酸化物の例

実施様	No.	化成処理法	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

2) 上層 P 酸化物の例

実施様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トフ面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		P皮膜量* (g/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比較例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素Co量を表わす。

第 11 表 (つづき)

2) 上層P酸化物の例

実施態様	No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○○	0.144	6000 <
	13	○○	0.144	6000 <
	14	○○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

3) 上層 Mo 酸化物の例

実 施 態 様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トップ面/ ボトム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		Mo皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素Mo量を表わす。

第 11 表 (つづき)

3) 上層 Mo 酸化物の例

実施態様	No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	.500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

4) 上層 Co 酸化物の例

実施態様	No.	めっき 鋼 板	目付け量 (ト,ア面/ ホム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		Co 皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比較例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素 Co 量を表わす。

第 11 表 (つづき)

4) 上層 Co 酸化物の例

実施 態様	No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実 施 例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.180	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

5) 上層 Ni 酸化物の例

実施 態様	No.	めっき 鋼 板	目付け量 (トガ面/ まく面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		Ni 皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素Ni量を表わす。

第 11 表 (つづき)
5) 上層 Ni 酸化物の例

実施 態様	No	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実 施 例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.145	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

6) 上層 Ca 酸化物の例

実施 態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トップ面/ ボトム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		Ca皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素 Ca 量を表わす。

第 11 表 (つづき)

6) 上層 Ca 酸化物の例

実 施 態 様	No	化成処理性	プレス性	溶接性
			摩擦係数	
実 施 例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

7) 上層W酸化物の例

実施 態様	No.	めっき 鋼 板	目付け量 (トガ面/ ぶた面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		W皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
比 較 例	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素W量を表わす。

第 11 表 (つづき)

7) 上層W酸化物の例例

実施態様	No	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○○	0.137	6000 <
	5	○○	0.143	6000 <
	6	○○	0.171	6000 <
	7	○○	0.176	6000 <
	8	○○	0.182	6000 <
	9	○○	0.153	6000 <
	10	○○	0.130	6000 <
	11	○○	0.131	6000 <
	12	○○	0.144	6000 <
	13	○○	0.144	6000 <
	14	○○	0.145	6000 <
	15	○○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○○	0.268	500
	7	○○	0.717	6000 <
	8	○○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

8) 上層V酸化物の例

実施態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ 引面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		V皮膜量* (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比較例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素V量を表わす。

第 11 表 (つづき)

8) 上層V酸化物の例例

実施様	No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○	0.143	6000 <
	6	○	0.171	6000 <
	7	○	0.176	6000 <
	8	○	0.182	6000 <
	9	○	0.153	6000 <
	10	○	0.130	6000 <
	11	○	0.131	6000 <
	12	○	0.144	6000 <
	13	○	0.144	6000 <
	14	○	0.145	6000 <
	15	○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

9) 上層ホウ酸化物の例

実施 態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ 裏面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		ホウ酸皮膜量 (mg/m ²)
				処理法	付着量 mg/m ²	
実 施 例	1	EG	20/20	浸漬	30	23
	2	EG	40/40	電解	100	1
	3	EG	60/60	"	300	7
	4	EG	60/60	"	500	24
	5	EG	60/60	浸漬	700	40
	6	EG	60/60	"	1000	87
	7	EG	60/60	"	1100	130
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453
	9	AS	30/60	"	3000	230
	10	AS	45/45	"	2000	54
	11	AS	60/60	"	2200	28
	12	GI	90/90	電解	1200	32
	13	GI	120/120	"	1500	34
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29
	15	HA	100/100	"	700	34
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60
比 較 例	1	EG	20/20	電解	300	-
	2	EG	60/60	-	-	640
	3	EG	60/60	-	-	23(Cr)
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	-
	5	AS	45/45	"	700	880
	6	AS	30/30	-	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	-
	8	GI	120/120	浸漬	350	-
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-

* 元素B量を表わす。

第 11 表 (つづき)

9) 上層ホウ酸化物の例

実施態様	No.	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.133	6000 <
	2	○	0.194	6000 <
	3	○	0.195	6000 <
	4	○	0.137	6000 <
	5	○○	0.143	6000 <
	6	○○	0.171	6000 <
	7	○○	0.176	6000 <
	8	○○	0.182	6000 <
	9	○○	0.153	6000 <
	10	○○	0.130	6000 <
	11	○○	0.131	6000 <
	12	○○	0.144	6000 <
	13	○○	0.144	6000 <
	14	○○	0.145	6000 <
	15	○○	0.139	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.717	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

10) 上層 Mn 酸化物 - P 酸化物の例

実施 態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ぶら面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量*	
				処理法	付着量 mg/m ²	(mg/m ²)	
						Mn量	P量
実 施	1	EG	20/20	浸漬	30	23	1
	2	EG	40/40	電解	100	1	5
	3	EG	60/60	"	300	7	8
	4	EG	60/60	"	500	24	70
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	131
	6	EG	60/60	"	1000	87	90
例	7	EG	60/60	"	1100	130	280
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453	10
	9	AS	30/60	"	3000	230	303
	10	AS	45/45	"	2000	54	3
	11	AS	60/60	"	2200	28	30
	12	GI	90/90	電解	1200	32	220
比 較 例	13	GI	120/120	"	1500	34	17
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29	18
	15	HA	100/100	"	700	34	9
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60	10
	1	EG	20/20	電解	300	無処理	
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)	
例	3	EG	60/60	-	-	電解クロメート(金属Cr換算 23mg/m ²)	
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理	
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)	
	6	AS	30/30	-	-	無処理	
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"	
	8	GI	120/120	浸漬	350	"	
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-	

* 元素Mn量を表わす。

第 11 表 (つづき)

10) 上層 Mn 酸化物 - P 酸化物の例

実 施 態 様	No.	化成処理性	プレス性	溶接性
			摩擦係数	
実 施 例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.116	6000 <
	14	○	0.115	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

11) 上層 Mn 酸化物 - ホウ酸の例

実施 態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ 底面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件		酸化物皮膜量*	
				処理法	付着量 mg/m ²	(mg/m ²)	
						Mn量	B量
実 施	1	EG	20/20	浸漬	30	23	15
	2	EG	40/40	電解	100	1	6
	3	EG	60/60	"	300	7	1
	4	EG	60/60	"	500	24	230
	5	EG	60/60	浸漬	700	40	20
	6	EG	60/60	"	1000	87	137
例	7	EG	60/60	"	1100	130	143
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800	453	3
	9	AS	30/60	"	3000	230	200
	10	AS	45/45	"	2000	54	5
	11	AS	60/60	"	2200	28	15
	12	GI	90/90	電解	1200	32	325
比 較 例	13	GI	120/120	"	1500	34	13
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800	29	5
	15	HA	100/100	"	700	34	18
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200	60	10
	1	EG	20/20	電解	300	無処理	
	2	EG	60/60	-	-	Mn量(640mg/m ²)	
比 較 例	3	EG	60/60	-	-	電解クロメト(金属Cr換算 23mg/m ²)	
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000	無処理	
	5	AS	45/45	"	700	Mn量(880mg/m ²)	
	6	AS	30/30	-	-	無処理	
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200	"	
	8	GI	120/120	浸漬	350	"	
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-	-	

* 元素Mn又はB量を表わす。

第 11 表 (つづき)

11) 上層 Mn 酸化物 - ホウ酸の例

実施態様	No	化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
実施例	1	○	0.106	6000 <
	2	○	0.155	6000 <
	3	○	0.156	6000 <
	4	○	0.110	6000 <
	5	○	0.114	6000 <
	6	○	0.137	6000 <
	7	○	0.140	6000 <
	8	○	0.145	6000 <
	9	○	0.122	6000 <
	10	○	0.104	6000 <
	11	○	0.104	6000 <
	12	○	0.115	6000 <
	13	○	0.116	6000 <
	14	○	0.115	6000 <
	15	○	0.111	6000 <
	16	○	0.130	6000 <
比較例	1	○	0.948	6000 <
	2	△	0.154	500
	3	×	0.182	6000 <
	4	○	0.382	6000 <
	5	△	0.178	6000 <
	6	○	0.268	500
	7	○	0.718	6000 <
	8	○	0.755	6000 <
	9	○	0.770	500

第 11 表

12) 上層 Mn 酸化物 - P 酸化物 - Mo 酸化物の例

実施態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ 引張面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件	
				処理法	付着量 mg/m ²
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30
	2	EG	40/40	電解	100
	3	EG	60/60	"	300
	4	EG	60/60	"	500
	5	EG	60/60	浸漬	700
	6	EG	60/60	"	1000
	7	EG	60/60	"	1100
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800
	9	AS	30/60	"	3000
	10	AS	45/45	"	2000
	11	AS	60/60	"	2200
	12	GI	90/90	電解	1200
	13	GI	120/120	"	1500
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800
	15	HA	100/100	"	700
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200
比較例	1	EG	20/20	電解	300
	2	EG	60/60	-	-
	3	EG	60/60	-	-
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000
	5	AS	45/45	"	700
	6	AS	30/30	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200
	8	GI	120/120	浸漬	350
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-

1.4.0

第 11 表 (つづき)

12) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - Mo酸化物の例

実施態様	No.	酸化物皮膜量*			化成処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
		Mn	P	Mo			
実施例	1	23	18	1	○	0.106	6000 <
	2	1	10	5	○	0.155	6000 <
	3	7	1	80	○	0.156	6000 <
	4	24	230	8	○	0.110	6000 <
	5	40	33	35	○	0.114	6000 <
	6	87	147	200	○	0.137	6000 <
	7	130	80	333	○	0.140	6000 <
	8	483	2	3	○	0.145	6000 <
	9	14	5	380	○	0.122	6000 <
	10	28	32	270	○	0.104	6000 <
	11	132	310	50	○	0.104	6000 <
	12	34	170	215	○	0.115	6000 <
	13	29	45	3	○	0.115	6000 <
	14	240	30	7	○	0.116	6000 <
	15	34	5	118	○	0.111	6000 <
	16	30	10	5	○	0.130	6000 <
比較例	1	無処理			○	0.948	6000 <
	2	Mn量(640mg/m ²)			△	0.154	500
	3	電解クロメート(金属Cr換算 23mg/m ²)			×	0.182	6000 <
	4	無処理			○	0.382	6000 <
	5	Mn量(880mg/m ²)			△	0.178	6000 <
	6	無処理			○	0.268	500
	7	"			○	0.718	6000 <
	8	"			○	0.755	6000 <
	9	-			○	0.770	500

* 元素Mn, P又はMo量を表わす。

1 4 1

第 11 表

13) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - W酸化物の例

実施態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (ト,面/ ホム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件	
				処理法	付着量 mg/m ²
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30
	2	EG	40/40	電解	100
	3	EG	60/60	"	300
	4	EG	60/60	"	500
	5	EG	60/60	浸漬	700
	6	EG	60/60	"	1000
	7	EG	60/60	"	1100
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800
	9	AS	30/60	"	3000
	10	AS	45/45	"	2000
	11	AS	60/60	"	2200
	12	GI	90/90	電解	1200
	13	GI	120/120	"	1500
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800
	15	HA	100/100	"	700
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200
比較例	1	EG	20/20	電解	300
	2	EG	60/60	-	-
	3	EG	60/60	-	-
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000
	5	AS	45/45	"	700
	6	AS	30/30	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200
	8	GI	120/120	浸漬	350
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-

第 11 表 (つづき)

13) 上層Mn酸化物-P酸化物-W酸化物の例

実施態様	No.	酸化物皮膜量*			化成処理性	プレス性摩擦係数	溶接性
		Mn	P	W			
実施例	1	23	18	1	○	0.106	6000 <
	2	1	10	12	○	0.155	6000 <
	3	7	1	260	○	0.156	6000 <
	4	24	230	120	○	0.110	6000 <
	5	40	33	4	○	0.114	6000 <
	6	87	147	200	○	0.137	6000 <
	7	3	8	480	○	0.140	6000 <
	8	483	2	5	○	0.145	6000 <
	9	154	10	330	○	0.122	6000 <
	10	28	32	7	○	0.104	6000 <
	11	32	310	80	○	0.104	6000 <
	12	34	270	20	○	0.115	6000 <
	13	29	45	180	○	0.115	6000 <
	14	240	30	50	○	0.116	6000 <
	15	34	5	370	○	0.111	6000 <
	16	30	10	5	○	0.130	6000 <
比較例	1	無処理 Mn量(640mg/m ²)			○	0.948	6000 <
	2	電解クロメート(金属Cr換算 23mg/m ²)			△	0.154	500
	3				×	0.182	6000 <
	4	無処理 Mn量(880mg/m ²)			○	0.382	6000 <
	5				△	0.178	6000 <
	6	無処理			○	0.268	500
	7	"			○	0.718	6000 <
	8	"			○	0.755	6000 <
	9	-			○	0.770	500

* 元素Mn, P又はW量を表わす。

第 11 表

14) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - V酸化物の例

実施態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トブ面/ ホム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件	
				処理法	付着量 mg/m ²
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30
	2	EG	40/40	電解	100
	3	EG	60/60	"	300
	4	EG	60/60	"	500
	5	EG	60/60	浸漬	700
	6	EG	60/60	"	1000
	7	EG	60/60	"	1100
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800
	9	AS	30/60	"	3000
	10	AS	45/45	"	2000
	11	AS	60/60	"	2200
	12	GI	90/90	電解	1200
	13	GI	120/120	"	1500
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800
	15	HA	100/100	"	700
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200
比較例	1	EG	20/20	電解	300
	2	EG	60/60	-	-
	3	EG	60/60	-	-
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000
	5	AS	45/45	"	700
	6	AS	30/30	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200
	8	GI	120/120	浸漬	350
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-

第 11 表 (つづき)

14) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - V酸化物の例

実施 態様	No.	酸化物皮膜量*			化成 処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
		Mn	P	V			
実 施 例	1	23	18	70	○	0.106	6000 <
	2	1	10	120	○	0.155	6000 <
	3	7	1	1	○	0.156	6000 <
	4	24	230	180	○	0.110	6000 <
	5	40	33	210	○	0.114	6000 <
	6	87	147	43	○	0.137	6000 <
	7	130	80	280	○	0.140	6000 <
	8	483	2	10	○	0.145	6000 <
	9	154	200	5	○	0.122	6000 <
	10	28	32	380	○	0.104	6000 <
	11	32	310	4	○	0.104	6000 <
	12	1	70	420	○	0.115	6000 <
	13	29	45	90	○	0.115	6000 <
	14	240	30	100	○	0.116	6000 <
	15	34	5	200	○	0.111	6000 <
	16	30	10	5	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	無処理			○	0.948	6000 <
	2	Mn量(640mg/m ²)			△	0.154	500
	3	電解クロメート(金属Cr換算 23mg/m ²)			×	0.182	6000 <
	4	無処理			○	0.382	6000 <
	5	Mn量(880mg/m ²)			△	0.178	6000 <
	6	無処理			○	0.268	500
	7	"			○	0.718	6000 <
	8	"			○	0.755	6000 <
	9	-			○	0.770	500

* 元素Mn, P又はV量を表わす。

第 11 表

15) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - Ca酸化物の例

実施態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ボム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件	
				処理法	付着量 mg/m ²
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30
	2	EG	40/40	電解	100
	3	EG	60/60	"	300
	4	EG	60/60	"	500
	5	EG	60/60	浸漬	700
	6	EG	60/60	"	1000
	7	EG	60/60	"	1100
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800
	9	AS	30/60	"	3000
	10	AS	45/45	"	2000
	11	AS	60/60	"	2200
	12	GI	90/90	電解	1200
	13	GI	120/120	"	1500
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800
	15	HA	100/100	"	700
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200
比較例	1	EG	20/20	電解	300
	2	EG	60/60	-	-
	3	EG	60/60	-	-
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000
	5	AS	45/45	"	700
	6	AS	30/30	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200
	8	GI	120/120	浸漬	350
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-

第 1.1 表 (つづき)

15) 上層Mn酸化物-P酸化物-Ca酸化物の例

実 施 態 様	No	酸化物皮膜量*			化 成 処 理 性	プレス性 摩擦係数	溶接性
		Mn	P	Ca			
実 施 例	1	23	18	1	○	0.106	6000 <
	2	1	10	120	○	0.155	6000 <
	3	7	1	30	○	0.156	6000 <
	4	24	230	160	○	0.110	6000 <
	5	40	33	80	○	0.114	6000 <
	6	87	147	12	○	0.137	6000 <
	7	130	80	210	○	0.140	6000 <
	8	483	2	12	○	0.145	6000 <
	9	1	3	490	○	0.122	6000 <
	10	28	32	400	○	0.104	6000 <
	11	32	310	80	○	0.104	6000 <
	12	34	70	280	○	0.115	6000 <
	13	29	45	300	○	0.115	6000 <
	14	240	30	60	○	0.116	6000 <
	15	34	5	50	○	0.111	6000 <
	16	30	10	5	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	無 处 理			○	0.948	6000 <
	2	Mn量(640mg/m ²)			△	0.154	500
	3	電解クロメート(金属Cr換算 23mg/m ²)			×	0.182	6000 <
	4	無 处 理			○	0.382	6000 <
	5	Mn量(880mg/m ²)			△	0.178	6000 <
	6	無 处 理			○	0.268	500
	7	"			○	0.718	6000 <
	8	"			○	0.755	6000 <
	9	-			○	0.770	500

* 元素Mn, P又はCa量を表わす。

147

第 11 表

16) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - Co酸化物の例

実施態様	No	めっき 鋼板	目付け量 (ト,ア面/ ボトム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件	
				処理法	付着量 mg/m ²
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30
	2	EG	40/40	電解	100
	3	EG	60/60	"	300
	4	EG	60/60	"	500
	5	EG	60/60	浸漬	700
	6	EG	60/60	"	1000
	7	EG	60/60	"	1100
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800
	9	AS	30/60	"	3000
	10	AS	45/45	"	2000
	11	AS	60/60	"	2200
	12	GI	90/90	電解	1200
	13	GI	120/120	"	1500
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800
	15	HA	100/100	"	700
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200
比較例	1	EG	20/20	電解	300
	2	EG	60/60	-	-
	3	EG	60/60	-	-
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000
	5	AS	45/45	"	700
	6	AS	30/30	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200
	8	GI	120/120	浸漬	350
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-

第 11 表 (つづき)
16) 上層Mn酸化物-P酸化物-Co酸化物の例

実施 態様	No	酸化物皮膜量*			化成 処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
		Mn	P	Co			
実 施 例	1	23	18	5	○	0.106	6000 <
	2	1	10	200	○	0.155	6000 <
	3	7	1	100	○	0.156	6000 <
	4	24	230	1	○	0.110	6000 <
	5	40	33	30	○	0.114	6000 <
	6	87	147	80	○	0.137	6000 <
	7	130	80	180	○	0.140	6000 <
	8	483	470	12	○	0.145	6000 <
	9	154	200	270	○	0.122	6000 <
	10	28	32	420	○	0.104	6000 <
	11	482	310	200	○	0.104	6000 <
	12	34	270	310	○	0.115	6000 <
	13	29	45	490	○	0.115	6000 <
	14	240	30	290	○	0.116	6000 <
	15	34	5	10	○	0.111	6000 <
	16	30	10	5	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	無処理			○	0.948	6000 <
	2	Mn量(640mg/m ²)			△	0.154	500
	3	電解クロメート(金属Cr換算 23mg/m ²)			×	0.182	6000 <
	4	無処理			○	0.382	6000 <
	5	Mn量(880mg/m ²)			△	0.178	6000 <
	6	無処理			○	0.268	500
	7	"			○	0.718	6000 <
	8	"			○	0.755	6000 <
	9	-			○	0.770	500

* 元素Mn, P又はCa量を表わす。

第 11 表

17) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - Ni酸化物の例

実施態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トップ面/ ボトム面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件	
				処理法	付着量 mg/m ²
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30
	2	EG	40/40	電解	100
	3	EG	60/60	"	300
	4	EG	60/60	"	500
	5	EG	60/60	浸漬	700
	6	EG	60/60	"	1000
	7	EG	60/60	"	1100
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800
	9	AS	30/60	"	3000
	10	AS	45/45	"	2000
	11	AS	60/60	"	2200
	12	GI	90/90	電解	1200
	13	GI	120/120	"	1500
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800
	15	HA	100/100	"	700
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200
比較例	1	EG	20/20	電解	300
	2	EG	60/60	-	-
	3	EG	60/60	-	-
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000
	5	AS	45/45	"	700
	6	AS	30/30	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200
	8	GI	120/120	浸漬	350
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-

第 11 表 (つづき)
17) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - Ni酸化物の例

実 施 態 様	No.	酸化物皮膜量*			化 成 処 理 性	プレス性 摩擦係数	溶接性
		Mn	P	Ni			
実 施 例	1	23	18	10	○	0.106	6000 <
	2	1	10	50	○	0.155	6000 <
	3	7	1	490	○	0.156	6000 <
	4	24	230	30	○	0.110	6000 <
	5	40	33	1	○	0.114	6000 <
	6	87	147	5	○	0.137	6000 <
	7	130	80	60	○	0.140	6000 <
	8	483	2	5	○	0.145	6000 <
	9	154	200	80	○	0.122	6000 <
	10	28	32	100	○	0.104	6000 <
比 較 例	11	32	310	30	○	0.104	6000 <
	12	34	270	10	○	0.115	6000 <
	13	29	45	5	○	0.115	6000 <
	14	40	30	26	○	0.116	6000 <
	15	34	5	50	○	0.111	6000 <
	16	30	10	5	○	0.130	6000 <
	1	無 处 理			○	0.948	6000 <
	2	Mn量(640mg/m ²)			△	0.154	500
	3	電解クロメート(金属Cr換算 23mg/m ²)			×	0.182	6000 <
比 較 例	4	無 处 理			○	0.382	6000 <
	5	Mn量(880mg/m ²)			△	0.178	6000 <
	6	無 处 理			○	0.268	500
	7	"			○	0.718	6000 <
	8	"			○	0.755	6000 <
	9	-			○	0.770	500

* 元素Mn, P又はNi量を表わす。

151

第 11 表

18) 上層Mn酸化物-P酸化物-SiO₂, TiO₂, Al₂O₃の1種又は2種以上の例

実施 態様	No.	めっき 鋼板	目付け量 (トガ面/ ぶら面) (g/m ²)	ZnO皮膜処理条件	
				処理法	付着量 mg/m ²
実施例	1	EG	20/20	浸漬	30
	2	EG	40/40	電解	100
	3	EG	60/60	"	300
	4	EG	60/60	"	500
	5	EG	60/60	浸漬	700
	6	EG	60/60	"	1000
	7	EG	60/60	"	1100
	8	AS	60/60	気水噴霧	1800
	9	AS	30/60	"	3000
	10	AS	45/45	"	2000
	11	AS	60/60	"	2200
	12	GI	90/90	電解	1200
	13	GI	120/120	"	1500
	14	HA	60/60	気水噴霧	2800
	15	HA	100/100	"	700
	16	Zn/Zn-Cr	20/20	電解	200
比較例	1	EG	20/20	電解	300
	2	EG	60/60	-	-
	3	EG	60/60	-	-
	4	AS	60/60	気水噴霧	1000
	5	AS	45/45	"	700
	6	AS	30/30	-	-
	7	HA	60/60	気水噴霧	1200
	8	GI	120/120	浸漬	350
	9	Zn/Zn-Cr	20/20	-	-

第 11 表 (つづき)

18) 上層Mn酸化物 - P酸化物 - SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ の1種又は2種以上の例

実 施 態 様	No.	酸化物皮膜量*					化成 処理性	プレス性 摩擦係数	溶接性
		Mn	P	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃			
実 施 例	1	23	18	5			○	0.106	6000 <
	2	1	10		12		○	0.155	6000 <
	3	5	4			1	○	0.156	6000 <
	4	24	30	8			○	0.110	6000 <
	5	240	33		4		○	0.114	6000 <
	6	87	147			10	○	0.137	6000 <
	7	130	80	33			○	0.140	6000 <
	8	453	2	3			○	0.145	6000 <
	9	10	430		5	43	○	0.122	6000 <
	10	28	32	10	7		○	0.104	6000 <
	11	34	10	23	1	4	○	0.104	6000 <
	12	329	70	15			○	0.115	6000 <
	13	40	45	3			○	0.115	6000 <
	14	32	30	7	2		○	0.116	6000 <
	15	34	5	18			○	0.111	6000 <
	16	30	10	20	3	2	○	0.130	6000 <
比 較 例	1	無処理					○	0.948	6000 <
	2	Mn量(640mg/m ²)					△	0.154	500
	3	電解クロメート(金属Cr換算23mg/m ²)					×	0.182	6000 <
	4	無処理					○	0.382	6000 <
	5	Mn量(880mg/m ²)					△	0.178	6000 <
	6	無処理					○	0.268	500
	7	"					○	0.718	6000 <
	8	"					○	0.755	6000 <
	9	-					×	0.770	500

* Mn及びPは元素重量を、SiO₂, TiO₂及びAl₂O₃は酸化物としての重量を示す。

請 求 の 範 囲

1. 亜鉛系めっき鋼板の亜鉛系めっき表面に無機酸化物少くとも 1 種を $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ (前記無機元素に換算した場合の重量として) 含有する皮膜を形成させたプレス成形性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板。
5. 2. 無機酸化物が Mn, Mo, Co, Ni, Ca 及び P の酸化物よりなる群から選ばれたいずれか 1 種の酸化物である請求項 1 に記載の亜鉛系めっき鋼板。
10. 3. 無機酸化物が Mn 酸化物である請求項 2 に記載の亜鉛系めっき鋼板。
15. 4. 更にリン酸及び／又はホウ酸、所望により Mo 酸化物、W 酸化物及び V 酸化物から選ばれた少くとも 1 種の酸化物を 1000 mg/m^2 (2 種以上の場合はその合計量) 以下含む請求項 3 に記載の亜鉛系めっき鋼板。
20. 5. 無機酸化物が P 酸化物である請求項 2 に記載の亜鉛系めっき鋼板。
6. 更にホウ酸 $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ (B として) 及び／又はその他の無機酸化物を含む請求項 5 に記載の亜鉛系めっき鋼板。
25. 7. 亜鉛系めっき鋼板の亜鉛系めっき表面に無機酸化物及び／又は同水酸化物の少くとも 1 種を $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ (無機元素換算重量として) と酸素酸及び／又は無機酸化物コロイドの少くとも 1 種を $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ (無機元素換算重量として) とよりなる無機系被覆層を

形成させた凝着防止とコロガリ潤滑機能を併せもつプレス形成性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板。

8. 凝着防止機能をめっき層との界面に強く、コロガリ潤滑機能を被覆層表面に強く、傾斜被覆せしめた請求項7に記載の亜鉛系めっき鋼板。

9. 無機酸化物及び／又は同水酸化物がMn, Mo, Co, Ni, Ca, Cr, V, W, Ti, Al及びZnよりなる金属元素の酸化物又は水酸化物である請求項7に記載の亜鉛系めっき鋼板。

10. 更に前記亜鉛めっき表面と前記皮膜との間に前記表面に直接接して設けられたZn酸化物よりなる皮膜を有する請求項1に記載の亜鉛系めっき鋼板。

11. 前記皮膜を形成する無機酸化物がMnの酸化物であり、前記Zn酸化物の量が3～500mg/m²（Zn換算）である請求項10に記載の亜鉛系めっき鋼板。

12. 前記皮膜が更にホウ酸及び／又はリン酸化物を含有しているものである請求項10に記載の亜鉛系めっき鋼板。

13. 前記Zn酸化物よりなる皮膜がZn酸化物として30～3000mg/m²を含有するものである請求項10に記載の亜鉛系めっき鋼板。

14. 前記Zn酸化物よりなる皮膜の上に更にMn, P, Mo, Co, Ni, Ca, W, V及びBの酸化物群より選ばれた少くとも1種の酸化物を1000mg/m²以下含む皮膜を形成させた鋼板である請求項13に記載の亜鉛系めっき鋼板。

15. 亜鉛酸化物よりなる前記皮膜上に更にP酸化物とZn酸化物をそれぞれ1～500mg/m²含有する皮膜させた請求項13に記載の亜鉛系めっき鋼板。

16. めっき層表面に、プレス成形的めっき層表面へ密着し、その変形に追随して被覆を維持する凝着防止機能と、金型～めっき層間のコロガリ潤滑機能とを併せもつ無機系被覆層2～2000mg/m²（金属として）を形成せしめるに際し、亜鉛系めっき鋼板をMn, Mo, Co, Ni, Ca, Cr, V, W, Ti, Al, Znの1種又は2種以上の金属イオンを含有し、かつP, Bの1種又は2種の酸素酸を含有するpH5以下の磁性水溶液に接触又は該液中で陰極電解処理することによりなるプレス成形性、組成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

17. 亜鉛系めっき鋼板の表面に亜鉛酸化物を、
15 (イ) 亜鉛系めっき鋼板を酸性酸化剤水溶液に接触させる。
(ロ) 亜鉛系めっき鋼板を亜鉛イオンと酸化剤含有水溶液中で陰極電極処理する。
(ハ) 300～600°Cの亜鉛系めっき鋼板表面に気水混合体を吹付ける。

20 上記(イ), (ロ), (ハ)の何れかの方法により、生成し、次いでその上層に、Mn, Mo, Co, Ni, Ca, V, W, Ti, Alを含む金属イオンP, Bを含む酸素酸の少くとも1種を含有するpH5以下の酸性水溶液に接触又は該水溶液中で陰極電解処理することによる溶接性、ブ
25

1 5 6

レス成形性、化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製
造方法。

5

10

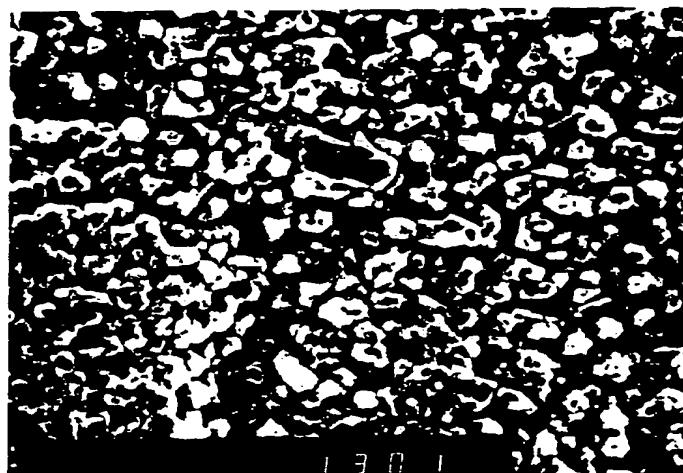
15

20

25

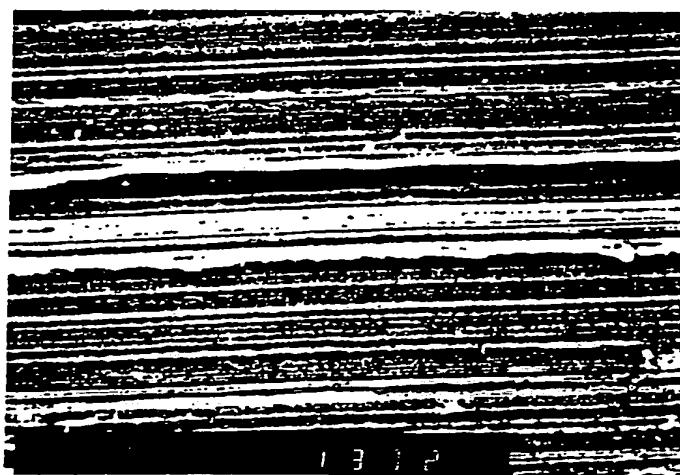
1 / 4

第 1 図



10 μ m

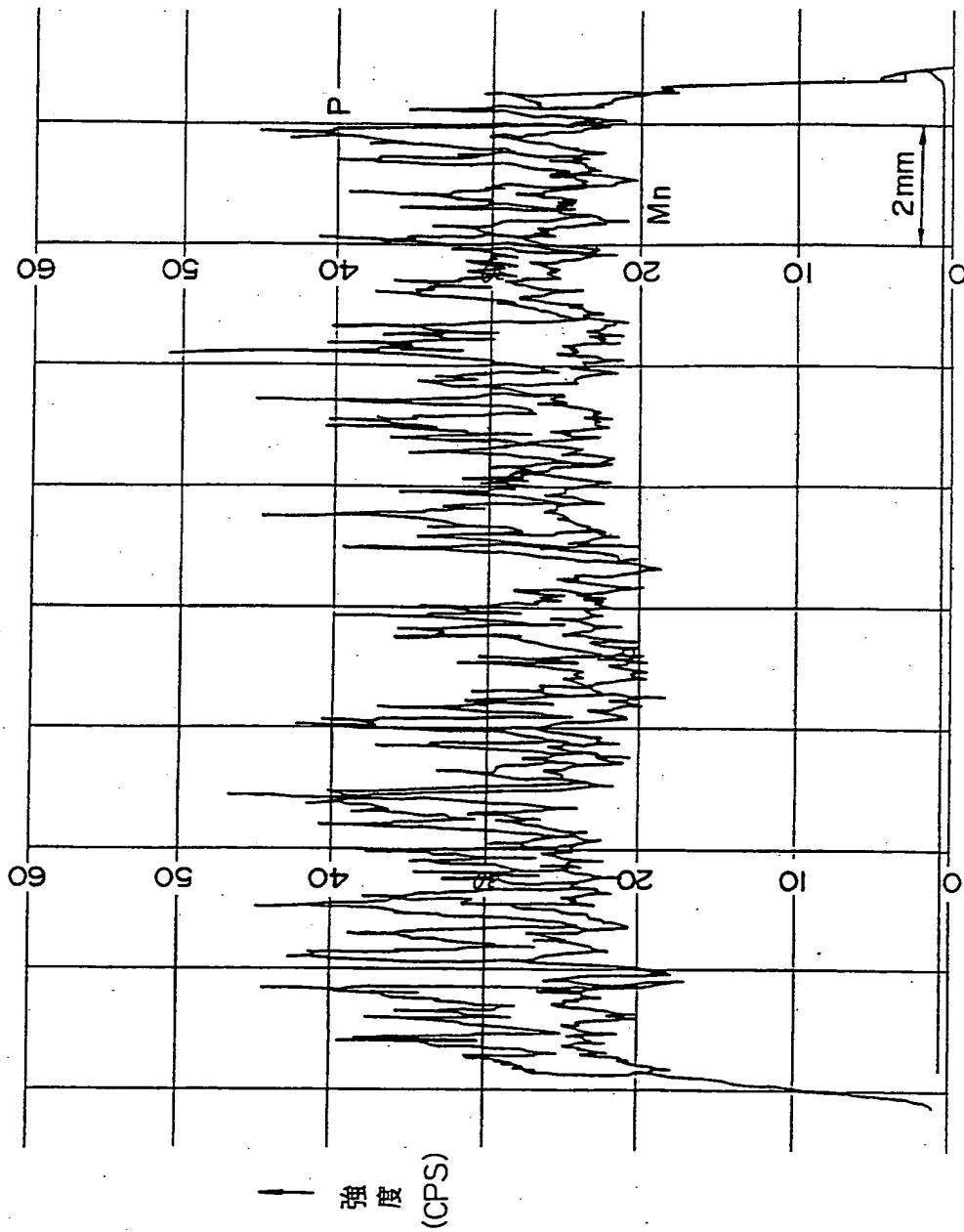
第 3 図



10 μ m

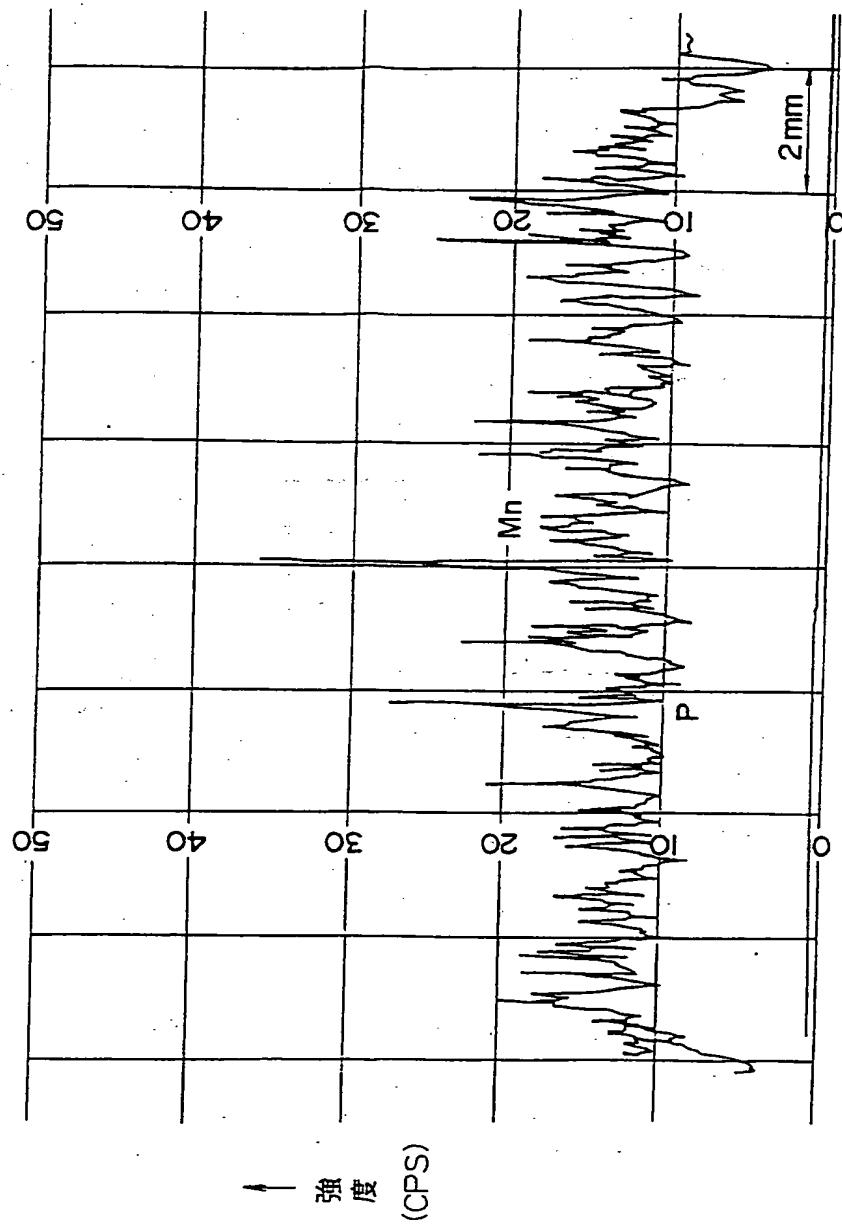
2 / 4

第2図



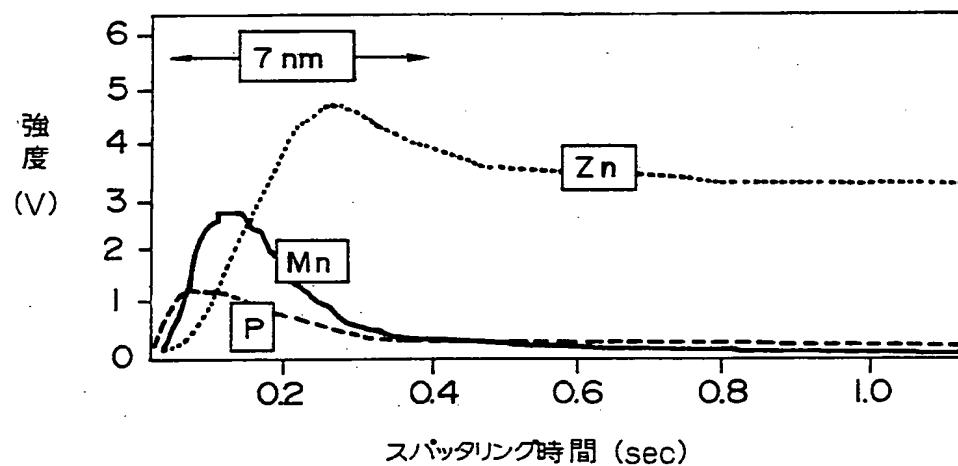
3 / 4

第4図



4 / 4

第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01615

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁴

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl⁵ C23C22/06-22/58, C25D9/08, C25D11/00

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System ⁸	Classification Symbols
IPC	C23C22/00-22/86, C25D9/00-9/12, C25D11/00-11/38

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁹

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁰

Category ¹¹	Citation of Document, ¹⁰ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, A, 63-186883 (Nippon Steel Corp.), August 2, 1988 (02. 08. 88), Lines 4 to 13, left column, page 1, line 16, left column to line 37, right column, page 3 line 26, right column, page 3 to line 7, right column, page 4 and line 37, right right column, page 4 to line 11, left column, page 5 (Family: none)	1-17

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

February 16, 1991 (16. 02. 91)

Date of Mailing of this International Search Report

March 4, 1991 (04. 03. 91)

International Searching Authority

Japanese Patent Office

Signature of Authorized Officer

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 90/01615

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁵ C 23 C 22/06-22/58, C 25 D 9/08, C 25 D 11/00		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C 23 C 22/00-22/86, C 25 D 9/00-9/12, C 25 D 11/00-11/38	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP. A. 63-186883 (新日本製鉄株式会社), 2. 8月. 1988 (02. 08. 88), 第1頁左欄第4行-第13行, 第3頁左欄第16行- 同右欄第1行, 第3頁右欄第26行-第4頁右欄第7行 及び第4頁右欄第37行-第5頁左欄第11行。 (ファミリーなし)	1-17
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に亘及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献		
「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 步性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献		
IV. 認証		
国際調査を完了した日 16. 02. 91	国際調査報告の発送日 04.03.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官	4 K 7 1 7 9 鳴井義夫 (印)